



# Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et de BTP

Manuela da Cruz

## ► To cite this version:

Manuela da Cruz. Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et de BTP. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1045 . tel-01235353

**HAL Id: tel-01235353**

**<https://theses.hal.science/tel-01235353>**

Submitted on 30 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# UNIVERSITÉ — — PARIS-EST

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Thèse présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris-Est**

*Spécialité : Structures et Matériaux*

par

**Manuela Da Cruz**

Soutenue le 10 juillet 2015

## ***APPROCHE MULTI-ECHELLE DU VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDATIF DU POLYETHYLENE UTILISE DANS LES APPLICATIONS DE GENIE CIVIL ET BTP***

Thèse soutenue publiquement devant le jury composé de :

M. Pierre-Olivier Bussière	<i>Rapporteur</i>
M. Laurent Chazeau	<i>Rapporteur</i>
Mme Valérie Langlois	<i>Examineur</i>
Mme Nathalie Touze-Foltz	<i>Examineur</i>
Mme Laetitia Van Schoors	<i>Co-encadrant de thèse</i>
M. Karim Benzarti	<i>Directeur de thèse</i>
M. Xavier Colin	<i>Co-Directeur de thèse</i>



# **Remerciements**

Je souhaite dans un premier temps, adresser mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude, en me faisant l'honneur d'évaluer et de juger ce manuscrit. Merci au Professeur Laurent CHAZEAU et au Docteur Pierre-Olivier BUSSIERE pour leurs remarques pertinentes et le travail qu'ils ont effectué en tant que rapporteur. Je remercie également le Docteur Nathalie TOUZE-FOLTZ pour son regard critique qui m'a permis de prendre du recul sur mon travail. Et enfin, j'exprime ma profonde gratitude au Professeur Valérie LANGLOIS d'avoir présidé ce jury et qui, au travers de ses cours à l'Université Paris Est Créteil, m'a transmis sa passion pour les polymères et a suscité mon intérêt pour la recherche.

Je désire, ensuite, exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à mes directeurs de thèse : Karim BENZARTI pour avoir encadré cette thèse et pour la confiance qu'il m'a accordée et Xavier COLIN pour ses idées et ses conseils avisés ainsi que ses explications pertinentes données sans relâche. J'adresse mes profonds remerciements à ma conseillère d'étude, Laetitia VAN SHOORS, pour sa grande implication, sa rigueur ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons pu échanger, qui m'ont permis de me construire un raisonnement scientifique et d'éveiller ma curiosité. Pour cela, je lui en suis extrêmement reconnaissante.

Cette thèse est le résultat d'une collaboration entre deux laboratoires, l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR), au département Comportement physico-chimique et durabilité des matériaux (CPDM) et le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécaniques et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers ParisTech. Je tiens donc à remercier les directeurs Loïc DIVET et Gilles REGNIER pour m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Je n'aurais pu mener à bien ce travail sans l'aide d'un certain nombre de personnes de CPDM et du PIMM que je voudrais remercier : Sandrine MOSCARDELLI pour son aide sur les essais en CPG-HT et sa disponibilité, Julien VINCENT pour son implication sur les essais WAXS, mais aussi Sébastien ROLAND pour m'avoir fait découvrir la nanoindentation. Merci à vous trois pour votre savoir-faire, ce fut très enrichissant de travailler avec vous.

Je ne saurai oublier Fabienne FARCAS, Bruno FAYOLLE, Emmanuelle RICHAUD, Ludmila AUDOUIN pour les discussions constructives lors des différentes étapes de ces travaux.

Je tiens également à témoigner ma sympathie à l'ensemble des permanents de CPDM : Annie, Agnès, Nadia, Béatrice, Franck, Issam, Dina, Stéphane, Sandrine, Marielle, Gérard, Mickael, Philippe, Nicolas et tous les autres... pour m'avoir réservé un accueil toujours très chaleureux lors de chacune de mes venues.

Du côté du PIMM, j'adresse également mes remerciements les plus sincères à Alain Gaudy, Paulo, Odile, Christophe, Gaëlle, Isabelle Derue, Vincent, Virginie et Fatma pour leur constante bonne humeur.

Je vais à présent m'adresser aux thésards qui m'ont accompagnée tout au long de ces trois ans et demi. Tout d'abord, Arnaud, Inès, Noureddine avec qui j'ai partagé mon bureau mais surtout de bons moments et Mathieu, Clément, Fabien, Jean, Carlota...avec qui j'ai débuté

cette extraordinaire aventure. Je tiens aussi à remercier les futurs docteurs de CPDM, Astrid, Marion, Anaïs, et plus particulièrement Hajer pour son aide, logistique et morale, le jour de la soutenance et tout au long de ma thèse.

Je me tourne maintenant du côté du PIMM. Je remercie l'ensemble des thésards que j'ai pu côtoyer pour leur bonne humeur et leur sympathie : Emilie, Estève, Sebastian, Adrien, Tetiana, Julie, Wissam, Mouna, Alexandre, Jean-Baptiste, Angela...ils m'ont permis de rendre cette expérience enrichissante tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel. Je tiens à adresser mes remerciements les plus profonds à ma co-bureau, Octavie, qui m'a soutenue et supportée dans les moments de stress. Merci pour les passionnantes discussions scientifiques et ton rire communicatif!

Pour finir, j'ai une pensée émue et reconnaissante envers ma famille, qui m'a permis de garder le sourire. Tout d'abord, mon frère pour son soutien inconditionnel, mon fiancé d'avoir supporté le quotidien d'une doctorante... et enfin, mes parents qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont encouragée et soutenue dans mes choix et sans qui je n'aurais pu avoir ce parcours.

**Résumé :** Le polyéthylène (PE) est communément utilisé en génie civil et en BTP en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre ainsi que de ses propriétés barrières à l'eau et de sa résistance aux agents chimiques. Cependant ce matériau est sensible au vieillissement oxydatif et il est encore aujourd'hui difficile de prédire sa durabilité.

L'objectif de cette thèse est donc de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la thermo-oxydation du PE et qui conduisent *in fine* à la fragilisation du matériau. Dans ce cadre, une approche multi-échelle a permis d'évaluer l'impact du vieillissement thermo-oxydatif sur la composition chimique, les structures macromoléculaire et cristalline ainsi que les propriétés mécaniques de ce matériau. Cette étude a permis d'identifier deux périodes bien distinctes au cours de la thermo-oxydation, qui sont associées à des évolutions caractéristiques des marqueurs de l'oxydation aux différentes échelles représentatives du matériau. Durant la première période, le processus de coupure de chaîne entraîne une chute de la masse molaire et *in fine* une augmentation du taux de cristallinité liée à la formation et à l'épaississement des lamelles secondaires par phénomènes de chimicristallisation et de recuit. Ces évolutions conduisent à un confinement de la phase amorphe et par conséquent à la fragilisation du matériau. Durant la deuxième période, la décomposition des hydroperoxydes conduit à la formation d'espèces chimiques porteuses de doubles liaisons, qui sont responsables des phénomènes de réticulation dans la phase amorphe. Elle s'accompagne également d'une diminution notable du taux de cristallinité, car les lamelles secondaires les plus fines fondent lors du vieillissement et ne peuvent ensuite plus recristalliser du fait de la réticulation dans la phase fondue. Au final, un schéma global est proposé pour décrire l'enchaînement et les répercussions des différents mécanismes d'oxydation depuis l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique.

**Mots clés :** polyéthylène, thermo-oxydation, approche multi-échelle, chimicristallisation, réticulation, fragilisation.

**Abstract:** Polyethylene (PE) is commonly used in civil engineering and building applications due to its low cost, easy processability and its good barrier properties and chemical resistance. However, this material is susceptible to oxidative ageing and its durability still remains difficult to predict.

The aim of this research project is to contribute to a better understanding of the various mechanisms involved in the thermo-oxidation of PE, which ultimately lead to an embrittlement of the material. In this context, a multi-scale approach made it possible to assess the impact of thermo-oxidative ageing on the chemical composition, on the macromolecular and crystalline structures and on the mechanical properties. This study revealed the existence of two distinct periods over the course of oxidation, which are associated to the characteristic evolutions of the oxidation markers at the different relevant scales of the material. As regards the first period, a chain scission process leads to a sharp drop in the molecular weight and is accompanied by an increase in the global crystallinity ratio. This latter is related to the formation and thickening of secondary lamellae, resulting from chemi-crystallization and annealing processes. These evolutions lead to a confinement of the amorphous layer, hence the embrittlement of the material. Concerning the second period, hydroperoxide decomposition leads to the formation of chemical species bearing double bonds, which are responsible for crosslinking phenomena in the amorphous phase. In addition, a decrease in the global crystallinity ratio is observed, as the thinner secondary lamellae cannot recrystallize after melting, due to crosslinking phenomena in the molten phase. In the end, a global scheme is proposed to describe the causal chain and the repercussions of the different oxidation mechanisms from the molecular scale up to the macroscopic level.

**Keywords:** polyethylene, thermal oxidation, multi-scale approach, chemi-crystallization, crosslinking, embrittlement.



# **TABLE DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>21</b>
1. APPLICATIONS DU PE ETUDIE.....	21
2. METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE DU PE.....	25
2.1 Modèle empirique.....	25
2.1.1 Le modèle « Arrhenien » .....	25
2.1.2 Méthode « à facteur d'accélération » .....	26
2.2 Vers une méthode non-empirique .....	28
2.2.1 Modèle basé sur une approche multi-échelle .....	28
3. VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDATIF DU PE .....	30
3.1 Perte des antioxydants .....	31
3.1.1 Perte physique des antioxydants .....	31
3.1.2 Consommation chimique des antioxydants .....	35
3.2 Mécanisme de thermo-oxydation.....	37
3.2.1 Etape d'amorçage .....	38
3.2.1.1 Mode unimoléculaire ( $\alpha=0, \beta=2, \delta=1$ ).....	39
3.2.1.2 Mode bimoléculaire ( $\alpha=1, \beta=1, \delta=2$ ).....	39
3.2.2 Etape de propagation .....	41
3.2.3 Etape de terminaison.....	42
4. CONSEQUENCES DU VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDATIF .....	45
4.1 A l'échelle moléculaire.....	45
4.1.1 Les différents produits d'oxydation .....	45
4.1.1.1 Formation des hydroperoxydes.....	46
4.1.1.2 Les différentes espèces carbonylées.....	51
4.2 A l'échelle macromoléculaire .....	55
4.2.1 Coupures de chaînes .....	55
4.2.2 Compétition entre coupures de chaînes et réticulation .....	57
4.3 A l'échelle microstructurale.....	61
4.3.1 Evolution des propriétés thermiques et du taux de cristallinité .....	62
4.3.2 Evolution de la taille des lamelles cristallines et de la distance interlamellaire.....	65
4.4 Propriétés macroscopiques locales.....	67
4.4.1 Evolution des propriétés mécaniques .....	68
4.4.2 Critères de fragilisation du PE .....	70
4.5 Propriétés macroscopiques globales .....	73
4.5.1 Fissuration .....	73
5. CONCLUSIONS.....	76
<b>CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>85</b>
1. PRESENTATION DU MATERIAU ETUDIE.....	85
2. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT .....	86
3. METHODES DE SUIVI DU VIEILLISSEMENT.....	86
3.1 Evolution de la structure chimique .....	86
3.1.1 Analyse des hydroperoxydes (POOH) .....	88



3.1.2	Dosage des espèces carbonyles (C=O).....	95
3.2	Evolution à l'échelle macromoléculaire.....	97
3.2.1	Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT) .....	97
3.3	Evolution de la structure cristalline .....	99
3.3.1	Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	100
3.3.2	Diffraction des Rayons X aux Grand Angles .....	102
3.3.3	Diffraction des Rayons X aux Petits Angles .....	104
3.4	Caractérisations mécaniques.....	107
3.4.1	Essai de traction uniaxiale .....	108
 <b>THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF ADDITIVE-FREE POLYETHYLENE.</b>		
<b>PART I: ANALYSIS OF CHEMICAL MODIFICATIONS AT MOLECULAR AND</b>		
<b>MACROMOLECULAR SCALES.....115</b>		
1.	INTRODUCTION .....	116
2.	EXPERIMENTAL.....	120
2.1	Materials.....	120
2.2	Oxidative ageing conditions .....	121
2.3	Experimental methods .....	121
2.3.1	FTIR analysis.....	121
2.3.2	POOH titration by SO <sub>2</sub> -FTIR .....	122
2.3.3	POOH titration by iodometry.....	123
2.3.4	POOH titration by MDSC.....	124
2.3.5	Carbonyl titration by FTIR–NH <sub>3</sub> .....	126
2.3.6	Measurement of molecular masses by HT–GPC .....	128
3.	RESULTS AND DISCUSSION.....	128
3.1	Molecular scale.....	128
3.1.1	Changes in POOH concentration .....	128
3.1.2	Changes in carbonyl concentration .....	133
3.2	Macromolecular scale.....	136
4.	CONCLUSION .....	140
1.	INTRODUCTION .....	150
2.	EXPERIMENTAL.....	152
2.1	Materials.....	152
2.2	Oxidative ageing conditions .....	152
2.3	Characterization methods .....	152
2.3.1	High Temperature Gel Permeation Chromatography (HT-GPC).....	152
2.3.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	153
2.3.3	Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) .....	154
2.3.4	Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) .....	155
2.3.5	Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometry.....	156
3.	RESULTS AND DISCUSSION.....	156
3.1	Identification of relevant markers to monitor macromolecular and microstructural changes	156
3.2	Effect of the thermo-oxidation on the microstructure: Period I.....	159
3.3	Evolutions of <i>L<sub>p</sub></i> , <i>L<sub>c</sub></i> and <i>L<sub>a</sub></i> of the primary lamellae.....	162
3.4	Evolution of <i>L<sub>p</sub></i> , <i>L<sub>c</sub></i> and <i>L<sub>a</sub></i> of the primary and secondary lamellae .....	164
3.5	Effect of thermo-oxidation on <i>M<sub>w</sub></i> and the microstructure: Period II.....	171
3.5.1	Origin of <i>M<sub>w</sub></i> increase during the second period.....	171

3.5.2	Origin of the microstructure evolution during the second period .....	172
3.6	Causal chain at the various scales .....	174
4.	CONCLUSION .....	176
<b>CONSEQUENCES OF OXIDATION INDUCED MODIFICATIONS OF THE MACROMOLECULAR/CRYSTALLINE STRUCTURES ON THE TENSILE PROPERTIES OF PE.....</b>		<b>181</b>
1.	INTRODUCTION .....	182
2.	EXPERIMENTAL.....	184
2.1	Materials .....	184
2.2	Oxidative ageing conditions .....	184
2.3	Characterization methods .....	184
2.3.1	IR analysis (FT-IR).....	184
2.3.2	Gaz Permeation Chromatography (HT-GPC) .....	185
2.3.3	Differential Scanning Calorimeter (DSC) .....	185
2.3.4	SAXS Small-angle X-ray scattering .....	186
2.3.5	Tensile tests .....	187
3.	RESULTS AND DISCUSSION.....	187
3.1	Multi-scale analysis .....	187
3.1.1	Repercussion of molecular degradations on the macromolecular structure .....	187
3.1.3	Compared evolutions of the lamellar morphology and the microstructure.....	190
3.2	Consequences of oxidation induced modifications at lower scales on macroscopic properties.....	191
3.2.1	Evolution of the Young's modulus .....	193
4.	CONCLUSION .....	198
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>201</b>



# TABLE DES FIGURES

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1: Exemple de gaines internes et externes entourant les câbles métalliques d'un hauban [3]	22
Figure I.2: Utilisation d'une géomembrane pour le stockage d'effluents agricoles industriels et agroalimentaires [4].	22
Figure I.3: Gaine de précontrainte en PE : vue de coupe [5].	23
Figure I.4: Gaine de canalisation d'eau en PE [6].	23
Figure I.5: Principe de l'extrapolation Arrhenienne [22].	25
Figure I.6: Principe de modélisation non empirique [20].	29
Figure I.7: Les différentes étapes de vieillissement impliquées dans la dégradation d'une géomembrane en PE [8].	30
Figures I.8: Evolution du TIO au cours du vieillissement entre 40°C et 105°C dans l'air (a) ou dans l'eau (b) d'un PEMD stabilisé par l'Irganox 1010 et l'Irgafos 168 vieilli [52].	35
Figures I.9: Evolution de la concentration en antioxydant au cours du vieillissement dans l'air à 85°C (a) et 105°C (b) d'un PEMD [52].	36
Figure I.10: Formule chimique d'un antioxydant multifonctionnel : substitution de fonctions phosphites par des fonctions HALS [15].	36
Figure I.11: Vitesse de thermo-oxydation dans l'air à 100°C de films de PP de 100µm d'épaisseur stabilisés par un antioxydant monofonctionnel (●Irgafos 168 (3), ■ phosphite trivalent encombré (Irgafos 168)) ou plurifonctionnel (+(1), ♦ (2), ▼ (4), ▲ (5)). L'échantillon 5(▲) est stabilisé par l'antioxydant présenté sur la Figure 11 [15].	37
Figure I.12: Mécanisme de thermo-oxydation proposé par Bolland & Gee [62,63].	38
Avec POOH= hydroperoxydes, P° radical alkyle, PO°= radical alcoxyle, POO°= radical peroxyde, PH= site oxydable.	38
Figure I.13: Influence de la température sur la compétition entre les décompositions unimoléculaire et bimoléculaire des POOH. k est la constante de vitesse apparente de décomposition des hydroperoxydes [30].	40
Figure I.14: Formation d'un aldéhyde par coupure β d'un radical alcoxyle d'après Iring [71].	40
Figure I.15: Mécanisme de formation des acides carboxyliques à partir des aldéhydes d'après Adams [70].	40
Figure I.16: Mécanisme de formation de cétones par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes [75].	41
Figure I.17: Schéma général de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes [75].	41
Figure I.18: Prédominance relative des réactions de terminaison dans l'épaisseur d'un échantillon. TOL est l'épaisseur de la couche oxydée [42].	42

Figure I.19: Allure générale des courbes cinétiques d'absorption d'oxygène par les polyoléfines. $t_i$ = durée de la période d'induction. $r_s$ = vitesse maximale en régime stationnaire [68].	44
Figure I.20: Mécanisme simplifié de thermo-oxydation du PE [81].	45
Figures I.21: Formation des massifs des groupes hydroxyles (a) et carbonyles (b) après 30, 60, 90, 120 et 150 min de vieillissement dans l'air à 150°C d'une plaque de PEHD de 1 mm d'épaisseur [82].	46
Figure I.22: Mécanisme de formation des hydrosulfates par réduction des hydroperoxydes par le dioxyde de soufre [84].	47
Figure I.23: Comparaison des résultats de titration par iodométrie et MDSC pour des films de PP pur (♦ iodométrie, ■ MDSC) et stabilisés (◇ iodométrie, □ MDSC) vieillies à 80°C sous une pression de 5MPa d'oxygène [88].	50
Figures I.24: a) Thermogrammes du flux de chaleur lié à la décomposition des hydroperoxydes après (T1) 6h, (T2) 8h, (T3) 9h, (T4) 18h et (T5) 38h de vieillissement à 80°C dans l'air d'une huile de lin. b) Concentration en hydroperoxydes obtenues par iodométrie et par DSC [89].	51
Figure I.25: Réaction de $I_2$ avec une double liaison [91].	51
Figure I.26: Evolution de la concentration des différents produits carbonyles au cours du vieillissement dans l'air à 160°C d'un film de PEBD de 150 $\mu$ m d'épaisseur [96].	53
Figure I.27: Evolution de la concentration en acides, cétones et aldéhydes au cours du vieillissement à 100°C dans l'air de films de PE pur de 200-300 $\mu$ m d'épaisseur [33].	54
Figure I.28: Concentration en cétones en fonction de celle des aldéhydes dans le cas du vieillissement thermique du PEHD à 100, 110 et 120°C dans l'air [33].	54
Figure I.29: Cinétique de coupures de chaînes à 130, 140, 150 et 160°C dans l'air pour le PE [71].	56
Figure I.30: Nombre de coupures de chaînes en fonction du nombre de moles d'oxygène consommées par mole de motif monomère au cours du vieillissement thermique du PE entre 130 et 160°C dans l'air [71].	56
Figures I.31: a) Concentration en acides en fonction du nombre de coupures de chaînes au cours du vieillissement thermique du PE entre 130 et 160°C dans l'air. b) Droite d'Arrhenius de la vitesse de formation des acides (A) et des coupures de chaînes (S) [71].	57
Figure I.32: Evolution de $M_v$ au cours du vieillissement dans l'air à 55, 70, 85 et 100°C d'un mélange PEBD/PEHD [94].	58
Figure I.33: Evolution de la fraction de gel (%) au cours du vieillissement dans l'air à 55, 70, 85 et 100°C d'un mélange PEBD/PEHD [94].	58
Figure I.34: Perte de masse sous azote entre 400 et 500°C du PEBD après différentes durées d'exposition à 100°C dans l'air [102].	59
Figure I.35: Distribution des masses molaires déterminées par rhéologie à l'état fondu après plusieurs temps de vieillissement à 80°C dans l'air du PE et récapitulatif des valeurs des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ), ainsi que de l'indice de polydispersité. [48].	60

<i>Figure I.36: Evolution de la concentration des coupures de chaîne et des nœuds de réticulation au cours du vieillissement dans l'air à 80°C du PE [48].</i>	60
<i>Figure I.37: Evolution de la masse moléculaire moyenne en poids au cours du vieillissement dans l'air à 100°C et 110°C du PE [33].</i>	61
<i>Figure I.38: Représentation schématique du processus de chimicristallisation: épaissement des lamelles cristallines induit par un processus de coupures de chaînes [110].</i>	62
<i>Figure I.39: Représentation schématique de l'interphase phase amorphe / phase cristalline considéré comme un élément clé de la dégradation oxydative [111].</i>	62
<i>Figure I.40: Thermogrammes du flux de chaleur total en fonction de la température après vieillissement dans l'air à 100°C du PEBD linéaire et un récapitulatif des résultats calorimétriques dans le tableau juste en dessous [102].</i>	63
<i>Figure I.41: Evolution des fractions de phase rigide, semi-rigide et ductile au cours du recuit dans l'air à 121°C du PEHD [113].</i>	64
<i>Figures I.42: Evolution du taux de cristallinité (%) au cours du vieillissement dans l'air entre 40 et 95°C des PEMD pur a) et stabilisé b) [52].</i>	65
<i>Figures I.43: a) Variation de l'intensité de diffraction après correction de Lorentz en fonction du vecteur d'onde après vieillissement dans l'air entre 30°C et 90°C du PEHD. Le maximum indique la longue période.</i>	66
<i>b) Image MET révélant un empilage lamellaire périodique au sein de la structure du PEHD [113].</i>	66
<i>Figures I.44: Distribution des épaisseurs des lamelles cristallines après vieillissement du PEHD dans l'air à 120°C (a) et 130°C (b) [114].</i>	67
<i>Figure I.45: Comparaison des déformabilités d'un PEBD linéaire avant et après vieillissement lors d'un essai de traction jusqu'à 250% d'élongation. Variation de la distance interlamellaire [120].</i>	68
<i>Figure I.46 : Evolution des propriétés à la rupture en traction au cours du vieillissement dans l'air à 90°C du PP : a) Contrainte à la rupture, b) Allongement à la rupture. La droite en pointillés décrit la transition ductile/fragile [121].</i>	69
<i>Figure I.47: Courbes de traction des films de PE avant et après vieillissement dans l'air à 100°C [33].</i>	69
<i>Figure I.48: Variations de la résistance à l'impact avec le taux de cristallinité du PEHD [18].</i>	70
<i>Figure I.49: Evolution de l'allongement à la rupture (■) et de la concentration en carbonyles (◆) au cours du vieillissement dans l'air à 80°C du PEHD [124].</i>	70
<i>Figure I.50: Variations de l'allongement à la rupture avec la masse molaire moyenne en poids du PEHD au cours des vieillissements dans l'air à 80°C et 90°C [124].</i>	71
<i>Figure I.51: Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids de PE vierges de la littérature [124].</i>	72

<i>Figure I.52: Variations de déformation à la rupture avec l'épaisseur de la phase amorphe interlamellaire pour deux PEHD de masses moléculaires initiales différentes (<math>MW = 71 \text{ kg.mol}^{-1}</math> et <math>MW = 139 \text{ kg.mol}^{-1}</math>) [105].</i>	72
<i>Figure I.53: Variations de l'allongement à la rupture avec l'épaisseur de phase amorphe interlamellaire au cours du vieillissement du PE à 100°C dans l'air [33].</i>	73
<i>Figures I.54: Observation au MEB de fissures de corrosion dans des canalisations d'eau potable en PEMD d'une épaisseur de 2 mm soumises à une pression interne de 483MPa a) à 100°C pendant 3320h et b) à 110°C pendant 1163h. [128].</i>	74
<i>Figure I.55: Spectre FTIR en transmission le long d'une fissure dans une canalisation en PEMD après 3320h de vieillissement à 100°C sous une pression interne de 0,483 MPa [128].</i>	74
<i>Figures I.56: Observation au MEB avec un grossissement de 550 (a) et 20 000 (b) de fissures formées pendant le vieillissement à 130°C dans l'air du PP stabilisé [129].</i>	75
<i>Figures I.57 a): Observation microscopique des faciès de rupture obtenus par cryofractographie d'une plaque de PE "vieille" par thermo-oxydation.</i>	76
<i>b): Coupe longitudinale d'une éprouvette de PE "vieille" par thermo-oxydation sollicitée en traction : Observation dans la zone de striction par analyse tomographique des rayons X. La différence de niveau de gris indique la présence d'un gradient de densités [123].</i>	76

## **CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<i>Figure II.1 : Spectres IRTF du PE80 thermo-oxydé à 100°C jusqu'à 216h.</i>	87
<i>Figure II.2 : Spectre UV du PE vieilli à 100°C de 6 à 216h après traitement iodométrique.</i>	89
<i>Figure II.3 : Spectres IRTF de films de PE oxydés à 100°C pendant 216h, avant (ligne pointillée) et après (ligne continue) le traitement par <math>\text{SO}_2</math>.</i>	90
<i>Figure II.4: Thermogrammes de PE vieilli à 100°C au cours du temps.</i>	92
<i>Figure II.5 : Spectres IRTF du PE vieilli à 100°C pendant 216h avant (pointillé) et après (ligne) traitement au <math>\text{NH}_3</math>.</i>	96
<i>Figure II.6 : Représentation du principe de la chromatographie d'exclusion stérique.</i>	98
<i>Figure II.7 : Chromatogrammes de PE oxydé à 120°C obtenus par GPC-HT.</i>	99
<i>Figure II.8 : Courbe du flux de chaleur en fonction de la température d'un film de PE non vieilli, obtenue par DSC sous azote à <math>1^\circ\text{C.min}^{-1}</math>, avec <math>\Delta H_f</math> l'enthalpie de fusion, <math>T_f</math> la température de fusion des lamelles primaires.</i>	100
<i>Figure II.9 : Thermogramme de PE vieilli à 120°C pendant 72h.</i>	102
<i>Figure II.10 : Schéma de la diffusion d'un faisceau X.</i>	103
<i>Figure II.11: Déconvolution du spectre du PE initial.</i>	104
<i>Figure II.12: Montage SAXS utilisé</i>	105
<i>Figure II.13 : a) Figure de diffusion obtenue par analyses SAXS du béhanate d'argent (AgBe)</i>	106
<i>b) Profil d'intensité diffusée pour la poudre de béhanate d'argent.</i>	106

<i>Figure II.14: a) Figure de diffusion obtenue pour un échantillon de PE vieilli à 100°C pendant 216h.</i>	
<i>b) Courbe de diffusion correspondant au même échantillon. ....</i>	<i>106</i>
<i>Figure II.15: Courbe de diffusion après correction de Lorentz pour un échantillon vieilli à 100°C pendant 216h.....</i>	<i>107</i>
<i>Figure II.16 : Courbe de la contrainte appliquée à l'éprouvette en fonction de son allongement, pour la détermination des caractéristiques mécaniques des thermoplastiques tel que le PE.....</i>	<i>108</i>
<i>Figure II.17 : Eprouvette de PE en traction uniaxiale. ....</i>	<i>109</i>

### **CHAPITRE III : PART I: ANALYSIS OF CHEMICAL MODIFICATIONS AT MOLECULAR AND MACROMOLECULAR SCALES**

<b>Figure 1:</b> IR spectra of PE films before (dash lines) and after thermal exposure at 120°C in air (solid lines). The inset shows an enlargement of the absorption regions characteristic to unsaturations. ...	122
<b>Figure 2:</b> Example of IR spectra of thermo-oxidized PE films before (dash lines) and after (solid lines) SO <sub>2</sub> treatment. Thermal ageing conditions: 100°C in air for 216 h. ....	123
<b>Figure 3:</b> Examples of UV spectra of virgin and thermo-oxidized PE films after sodium iodide treatment. Thermal ageing conditions: 100°C in air for 216 h.....	124
<b>Figure 4:</b> Examples of non-reversible MDSC thermograms of virgin and thermo-oxidized PE films. Thermal ageing conditions: 100°C in air for 408 h. The arrows indicate the maxima of the decomposition exotherm of POOH.....	125
<b>Figure 5:</b> Example of IR spectra of thermo-oxidized PE films before (dash lines) and after (solid lines) NH <sub>3</sub> treatment. Thermal ageing conditions: 100°C in air for 216 h. The inset shows the deconvolution of the composite absorption band relative to carbonyl groups not having reacted with NH <sub>3</sub> .....	127
<b>Figure 6:</b> Example of subtraction in the carbonyl region of the IR spectra obtained before and after NH <sub>3</sub> treatment (see Figure 5). Thermal ageing conditions: 100°C in air for 216 h. The inset shows the deconvolution of the remaining composite absorption band relative to carbonyl groups having reacted with NH <sub>3</sub> .....	127
<b>Figure 7:</b> Changes in POOH concentration during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison of the results obtained by three different titration methods: SO <sub>2</sub> -FTIR (▲), iodometry (◆) and MDSC (+).....	129
<b>Figure 8:</b> Changes in POOH concentration determined by MDSC before (+) and after (●) SO <sub>2</sub> treatment of thermo-oxidized PE films. Thermal ageing conditions: 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d) in air. ....	130
<b>Figure 9:</b> Arrhenius graphs of the maximal POOH concentration (left) and oxidation induction time (right) of PE films in air between 100 and 140°C. Comparison between experiment (points) and theory (solid lines).....	131



<b>Figure 10:</b> Changes in the total concentration of double bonds (●) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison with the gap between the POOH concentrations determined by between iodometry and MDSC (or SO <sub>2</sub> -FTIR) (◆). .....	132
<b>Figure 11:</b> Changes in the total concentration of carbonyl groups during the thermal ageing of PE films in air at 80°C (x), 90°C (●), 100°C (◆), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+). .....	133
<b>Figure 12:</b> Changes in the concentration of ketones (◆), aldehydes (■), carboxylic acids (▲) and esters (+) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). .....	134
<b>Figure 13:</b> Concentration of ketones versus sum of the concentrations of aldehydes and carboxylic acids of thermo-oxidized PE films in air at 80°C (x), 90°C (●), 100°C (◆), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+). .....	135
<b>Figure 14:</b> Changes in weight average molecular mass (top) and polydispersity index (bottom) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (◆), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+). .....	137
<b>Figure 15:</b> Changes in chain scission (●) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison with the corresponding changes in POOH (▲)...	138
<b>Figure 16:</b> Arrhenius graphs of the maximal rate of chain scissions in PE films in air between 100 and 140°C. Comparison between experiment (points) and theory (solid lines). .....	139
<b>Figure 17:</b> Concentration of chain scissions versus the sum of the concentrations of aldehydes and carboxylic acids for PE films thermo-oxidized in air at 100°C (◆), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+). .....	140

#### **CHAPITRE IV : PART II: CONSEQUENCES OF MACROMOLECULAR MODIFICATIONS AT MICROSTRUCTURAL SCALE**

<b>Figure 1:</b> Deconvolution of the DSC thermogram for an unaged PE specimen (exo up). .....	154
<b>Figure 2:</b> Deconvolution of a typical WAXS pattern for an unaged PE film. ....	155
<b>Figure 3:</b> Evolution of the weight average molar mass versus ageing time for PE films exposed in air at 100°C (◆), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+). .....	157
<b>Figure 4:</b> Global crystallinity ratio versus ageing time for PE specimens exposed in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison of the experimental data obtained by DSC (▲) and WAXS (■) .....	157
<b>Figure 5:</b> Comparison between the evolutions of the average weight molar mass (◆) and crystallinity ratio over ageing time (▲) for samples of PE films exposed in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d) (with I: the first period and II: the second period). .....	159
<b>Figure 6:</b> Thermograms of pure PE films exposed in air at 100°C for different periods of time. ....	160
<b>Figure 7:</b> Thermograms of pure PE films exposed at 120°C for different periods of time, under aerobic (a) and anaerobic conditions (b). .....	161

<b>Figure 8:</b> Comparison between the evolutions of the global crystallinity ratio ( $X_{cDSC}$ ) for samples of PE films aged at 120°C under aerobic (▲) and anaerobic conditions (◆) (with I: the first period and II: the second period).....	162
<b>Figure 9:</b> Values of $L_p$ (◆), $L_c$ (■), $L_a$ (▲) of the primary lamellae and $X_c$ (+) versus ageing time for PE specimens exposed in air at 100°C (a), 110°C (b) and 120°C (c) (with I: the first period and II: the second period).....	164
<b>Figure 10:</b> Deconvolution of the DSC thermogram for a PE specimen aged in air at 100°C for 48h (exo up). ....	165
<b>Figure 11:</b> Evolution of secondary and primary $L_p$ (◆), $L_c$ (■), $L_a$ (▲) and $X_c$ (+) versus ageing time for PE specimens aged in air at 100°C (a), 110°C (b) and 120°C (c), (with I: the first period and II: the second period).....	167
<b>Figure 12:</b> Thickness $L_{ci}$ (a) and elementary $X_{ci}$ ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae in samples of pure PE exposed in air at 100°C (with I: the first period and II: the second period).....	168
<b>Figure 13:</b> Thickness $L_{ci}$ (a) and elementary $X_{ci}$ ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae in samples of pure PE films exposed in air at 110°C (with I: the first period and II: the second period).....	168
<b>Figure 14:</b> Thickness $L_{ci}$ (a) and elementary $X_{ci}$ ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae, in samples of pure PE films exposed in air at 120°C (with I: the first period and II: the second period).....	169
<b>Figure 15:</b> Thickness $L_{ci}$ (a) and elementary $X_{ci}$ ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae, in samples of pure PE films exposed at 120°C in anaerobic condition (with I: the first period and II: the second period) .....	170
<b>Figure 16:</b> Comparison between the evolutions versus ageing time of the average weight molar mass (◆) and the double bond (■) for samples of PE films exposed in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d) (with I: the first period and II: the second period).....	171
<b>Figure 17:</b> Scheme accounting for the formation of crosslinks, and involving the reaction between double bonds and central/terminal peroxide radicals [40] .....	172
<b>Figure 18:</b> Scheme of the thermo-oxidation of PE at the different scales during the first and the second periods.....	176

#### CHAPITRE IV: CONSEQUENCES OF OXIDATION INDUCED MODIFICATIONS OF THE MACROMOLECULAR/CRYSTALLINE STRUCTURES ON THE TENSILE PROPERTIES OF PE

**Figure 1:** Compared evolutions of the average weight molar mass  $M_w$  (◆) and the hydroperoxide concentration  $[POOH]$  (▲) over ageing time for samples of PE films exposed in air at temperatures

of 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d), with I: the first period and II: the second period.	
.....	188
<b>Figure 2:</b> $L_a$ ( $\Delta$ ) versus $M_w^{-1/2}$ for PE specimens exposed in air at 100°C, 110°C and 120°C. Data from the literature, obtained by different authors, are also plotted for the sake of comparison: (♦) Voigt-Martin et al. [22], (■) Nitta et al. [21], (▲) Kennedy et al. [23].	189
<b>Figure 3:</b> Thicknesses ( $L_c$ ) of primary (a) and secondary (b) lamellae versus $M_w$ , in the case of PE specimens exposed in air at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲). Only data collected during the first period of ageing are presented here.	190
<b>Figure 4:</b> $L_a$ versus the crystallinity ratio ( $X_c$ ) for samples exposed in air at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲). The framed markers correspond to the cross-linked samples with I (...) the first period and II (--) the second period.	191
<b>Figure 5:</b> (a) Ultimate strength versus elongation at failure over ageing time and tensile curve of unaged samples in nominal elongation-strength coordinates (-).	192
(b) Elongation at failure versus ageing time for specimens exposed in air at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).	192
<b>Figure 6:</b> Ultimate strength versus $M_w$ for specimens exposed for various periods of time at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).	192
<b>Figure 7:</b> Ultimate strength versus the crystallinity ratio (a) and the $L_c$ (b) of the secondary lamellae at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).	193
<b>Figure 8:</b> Relative evolution of the Young's modulus versus the relative evolution of the crystallinity ratio of secondary lamellae for specimens exposed at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).	193
<b>Figure 9:</b> Relative evolution the Young's modulus versus $X_c$ ratio (a) and $L_c$ (b) of secondary lamellae for PE specimens exposed in air at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).	194
<b>Figure 10:</b> Elongation at failure versus the carbonyl concentration (a), versus the average weight molar mass (b), and versus the chain scission concentration (c) for PE specimens exposed in air at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).	195
<b>Figure 11:</b> Evolutions of the elongation at failure versus the thickness of the amorphous layer ( $L_a$ ) for primary lamellae (a) and for both primary and secondary lamellae (b), in the case of PE specimens exposed in air at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).	196
<b>Figure 12:</b> Evolution of the thickness of the amorphous layer ( $L_a$ ) for primary and secondary lamellae versus the average weight molar mass $M_w$ , in the case of PE specimens aged at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲). The framed markers correspond to the crosslinked samples and the shaded areas correspond to the brittle domain.	197
<b>Figure 13:</b> Scheme of the thermo-oxidation of PE at the different scales during the first and the second periods.	198

# **LISTE DES TABLEAUX**

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<i>Tableau I.1: Valeurs des énergies de dissociation des liaisons covalentes du PEHD [69].</i>	38
<i>Tableau I.2 : Concentration en hydroperoxydes mesurée par iodométrie après traitement SO<sub>2</sub> de films minces de PE et PP [83].</i>	48
<i>Tableau I.3: Concentrations en hydroperoxydes déterminées par iodométrie (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) et par traitement aux ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) après différentes durées de vieillissement aux rayonnements UV dans l'air de films de PEBD linéaire de 150 µm d'épaisseur [83].</i>	49

## **CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<i>Tableau II.1 : Propriétés des films obtenus à partir des poudres de PE80.</i>	85
<i>Tableau II.2 : Récapitulatif du nombre d'onde et du coefficient d'extinction molaire des principales espèces chimiques apparaissant au cours de la dégradation oxydative du PE.</i>	88
<i>Tableau II.3 : Energies de liaisons des espèces impliquées dans la décomposition des hydroperoxydes issues de la littérature [27,28].</i>	94
<i>Tableau II.4 : Calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre Mn, en poids Mp et de l'indice de polydispersité Ip.</i>	98
<i>Tableau II.5 : Propriétés mécaniques du PE initial.</i>	108

## **CHAPITRE III : THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF ADDITIVE-FREE**

### **POLYETHYLENE. PART I: ANALYSIS OF CHEMICAL MODIFICATIONS AT MOLECULAR AND MACROMOLECULAR SCALES**

<i>Table I: Arrhenius parameters of some rate constants of PE thermal oxidation.</i>	131
<i>Table A1: Bond dissociation energies [64,65,66].</i>	144



# LISTE DES ABBREVIATIONS

PE = Polyéthylène

PEBD = Polyéthylène basse densité

PEHD = Polyéthylène haute densité

PEMD = Polyéthylène moyenne densité

PP = Polypropylène

$[\text{PO}^{\circ}\text{OH}]_{\text{cage}}$  = Radicaux alcoxyle et hydroxyle combinés dans une cage

$[\text{PO}^{\circ}\text{OP}]_{\text{cage}}$  = Radicaux alcoxyles combinés dans une cage

$^{\circ}\text{OH}$  = Radical hydroxyle

$\text{H}_2\text{O}$  = Molécule d'eau

$\text{NH}_3$  = Molécule d'ammoniac

$\text{SO}_2$  = Molécule de dioxyde de soufre

$\text{O}_2$  = Molécule de dioxygène

$\text{I}_3^-$  = Ion triiodure

$\text{P}=\text{O}$  = Cétone

$\text{P}^{\circ}=\text{O}$  = Radical acétyle

$\text{P}^{\circ}$  = Radical alkyle

$\text{P}^{\text{H}}=\text{O}$  = Aldéhyde

PH = Site oxydable du polyéthylène

$\text{PO}^{\circ}$  = Radical alcoxyle

$\text{P-OH}$  = Alcool

$\text{POO}^{\circ}$  = Radical peroxy

POOP = Peroxyde

$\text{P}^{\text{OH}}=\text{O}$  = Acide

POOH = Hydroperoxyde

$\text{P}^{\text{O}}-\text{O}^-$  = Carboxylate

$\text{P}^{\text{O}}-\text{O}-\text{P}$  = Ester

$\text{P}^{\text{O}}-\text{NH}_2$  = Amide primaire

$\text{POSO}_2\text{OH}$  = Hydrosulfate

F = Double liaison

$[\text{POOH}]_s$  = Concentration en hydroperoxyde en phase stationnaire

$\text{C}=\text{O}$  = Carbonyles

IRTF = Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

CPG-HT = Chromatographie par perméation de gel à haute température

DRX = Diffraction des rayons X

DSC = Calorimétrie Différentielle à Balayage  
 MDSC = Calorimétrie Différentielle à Balayage modulée  
 SAXS = Diffraction des rayons X aux petits angles  
 WAXS = Diffraction des rayons X aux grands angles  
 DO = Densité optique  
 Ea = Energie d'activation  
 $\rho$  = Densité  
 R = Constante des gaz parfaits  
 TIO = Temps d'induction à l'oxydation  
 $r_s$  = Vitesse d'oxydation maximale  
 $Q_{ox}$  = Absorption d'oxygène  
 Mw = Masse moléculaire moyenne en poids  
 Mn = Masse moléculaire moyenne en nombre  
 Mv = Masse moléculaire moyenne viscosimétrique  
 Mc = Masse moléculaire moyenne en poids critique  
 Ip = Indice de polydispersité  
 S = Coupure de chaînes  
 $S_c$  = Coupure de chaînes critique  
 $\gamma_s$  = Rendement de coupures de chaîne  
 x = Réticulation  
 La = Espace interlamellaire  
 $La_c$  = Espace interlamellaire critique  
 Lc = Epaisseur des lamelles cristallines  
 Lp = Longue période  
 $\chi_c$  = Taux de cristallinité  
 Tf = Température de fusion  
 $\Delta H_f$  = Enthalpie de fusion  
 $\Delta H_{POOH}$  = Enthalpie de décomposition des hydroperoxydes  
 $\rho_a$  = Densité de la phase amorphe  
 $\rho_c$  = Densité de la phase cristalline  
 $\sigma_e$  = Energie de surface des lamelles cristallines  
 E = Module d'Young  
 $\varepsilon_r$  = Allongement à la rupture  
 $\varepsilon_y$  = Allongement au seuil  
 $\sigma_r$  = Contrainte à la rupture  
 $\sigma_y$  = Contrainte au seuil

# INTRODUCTION GENERALE

---

Les polyoléfines représentent environ les deux tiers du volume de la production mondiale de polymères thermoplastiques. Parmi ces derniers, on retrouve le Polyéthylène (PE) découvert dans les années 1960 et qui a su s'imposer dans de nombreuses applications de génie civil ou de bâtiment, notamment comme matériau constitutif des gaines de protection pour suspentes de ponts à haubans, des gaines de précontraintes, de canalisations ou encore de géomembranes, du fait de ses propriétés intrinsèques sans cesse améliorées par le développement de nouveaux procédés de fabrication [1].

Malgré cette grande utilisation, un certain nombre de zones d'ombre subsiste en ce qui concerne le comportement à long terme du PE. Sous l'effet isolé ou combiné de différents paramètres physiques (température, contrainte...) et chimiques (oxygène, gaz polluants de l'atmosphère...), le PE est susceptible de se dégrader [2]. Une des principales voies de dégradation des structures en PE est la thermo-oxydation.

Par conséquent, afin de disposer d'infrastructures pérennes en PE, il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes impliqués lors de leur vieillissement afin de pouvoir, in fine, prédire leur durabilité.

Ce travail de thèse a pour objectif de corrélér de façon quantitative les effets du vieillissement thermo-oxydatif aux différentes échelles pertinentes du PE, afin d'établir une chaîne de causalité entre les mécanismes chimiques à l'échelle moléculaire et la fragilisation du matériau observée au niveau macroscopique. Il est en effet fondamental de pouvoir décrire le processus de thermo-oxydation dans sa globalité si l'on souhaite proposer une méthode de prédiction de la durée de vie en évitant tout empirisme. A ce jour, il n'existe pas encore de consensus sur un schéma mécanistique général de thermo-oxydation du PE du fait de la complexité des phénomènes mis en jeux.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à un état de l'art et dressera un bilan des connaissances actuelles sur les mécanismes de dégradation du PE. Après une brève description des applications du PE dans les domaines du génie civil et du BTP, les avantages et inconvénients de différentes méthodes de prédiction de la durée de vie de ce matériau rencontrées dans la littérature seront exposés. Ensuite les différents mécanismes de disparition des antioxydants seront décrits, puis les mécanismes chimiques entrant en jeu lors du vieillissement thermo-oxydatif du PE seront détaillés : l'accent sera mis sur les différents produits d'oxydation



primaires et secondaires formés lors de cette dégradation. Enfin, une dernière partie sera consacrée aux répercussions du vieillissement thermo-oxydatif depuis l'échelle moléculaire, jusqu'aux échelles macromoléculaire, microstructurale et macroscopique locale et globale. Nous verrons, au travers de cette étude, que de nombreux phénomènes physico-chimiques demeurent encore sujets à controverse. Ce travail de thèse aura pour principal objectif de tenter d'élucider ces phénomènes qui pourront ensuite être utilisés dans un modèle cinétique général de thermo-oxydation du PE.

- L'étude expérimentale s'appuyant sur une approche multi-échelle, le Chapitre II s'attachera à décrire l'ensemble des techniques expérimentales qui seront mis en œuvre pour évaluer les effets du vieillissement thermo-oxydatif aux différentes échelles pertinentes du matériau, ainsi que les méthodes de préparation des échantillons et les protocoles de vieillissement utilisés.

Nous exposerons ensuite sous la forme de trois articles rédigés en langue anglaise les différents résultats obtenus dans le cadre de cette thèse (\*).

- Le chapitre III se focalisera plus particulièrement sur les conséquences du vieillissement thermo-oxydatif aux échelles moléculaire et macromoléculaire. Nous tenterons plus précisément de suivre l'évolution de la concentration en hydroperoxydes, principales espèces impliquées dans l'amorçage de l'oxydation, au moyen de différentes méthodes de titration. Une discussion sera alors menée sur la validité de ces méthodes, mais aussi sur leur niveau de sensibilité. Les évolutions de concentrations des carbonyles et de leurs sous-produits seront également déterminées, en utilisant si nécessaire des méthodes de dérivation chimique. A l'échelle macromoléculaire, l'évolution de la concentration en coupure de chaînes (S) engendrées par la thermo-oxydation, sera analysée en fonction des mécanismes précédemment mis en évidence au niveau moléculaire. Notre objectif sera ici d'établir un lien quantitatif entre la chimie organique (concentrations des hydroperoxydes, des carbonyles et des doubles liaisons) et la physico-chimie macromoléculaire (masse moléculaire et concentration en coupures de chaînes).

- Le quatrième chapitre s'attachera à analyser l'impact des modifications de la structure macromoléculaire induites par le vieillissement sur la microstructure cristalline du PE. Dans cette optique, l'évolution du taux de cristallinité sera déterminée par différentes méthodes expérimentales et sera ensuite corrélée à l'évolution de  $M_w$  caractérisant la structure macromoléculaire. Une étude approfondie sera également réalisée afin d'identifier les différentes populations de lamelles cristallines et leur évolution (en terme de taille et de nombre) au cours du vieillissement et ainsi, de mieux comprendre l'origine et les phénomènes responsables de ces évolutions microstructurales. Des vieillissements en conditions anaérobies seront également réalisés afin d'évaluer la contribution du recuit sur l'évolution de la microstructure.

- Un dernier chapitre sera dédié aux conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique. Ces dernières seront corrélées aux modifications induites aux échelles inférieures (moléculaire, macromoléculaire et microstructurale) dans le

but, d'une part, de mieux comprendre les mécanismes de dégradation et d'autre part, de déterminer des critères de fin de vie (en terme de résistance structurale) pour notre matériau.

*(\*) Ces parties sont rédigées en anglais et présentées sous forme d'articles destinés à être soumis dans différentes revues à comité de lecture.*



# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Cette étude bibliographique vise à définir l'état de l'art relatif au comportement à long terme du polyéthylène (PE) utilisé dans les domaines du génie civil et du BTP. Elle sera composée de quatre sous-parties.

La première partie sera consacrée à une brève description des différentes applications du PE étudié. Une deuxième partie sera dédiée à l'étude des différentes approches théoriques utilisées jusqu'à ce jour pour prédire la durée de vie des pièces et structures en PE. Nous partirons des approches empiriques, qui sont les plus simples à mettre en œuvre, et nous irons progressivement vers les approches mécanistiques les plus complexes, mais aussi les plus pertinentes. Ainsi, nous mentionnerons les avantages et les inconvénients de chaque méthode. Une troisième partie sera dédiée au mécanisme de thermo-oxydation du PE à proprement dit. Enfin, dans une quatrième partie, nous aborderons les conséquences de la thermo-oxydation aux échelles moléculaire, macromoléculaire et microstructurale avant de terminer cette étude bibliographique par une description des effets de l'oxydation sur les propriétés macroscopiques locales et globales. A l'échelle locale, nous nous intéresserons aux propriétés mécaniques telles que l'élongation et la contrainte à la rupture. En revanche à l'échelle globale, nous suivrons la propagation des fissures amorcées par l'oxydation au sein de notre matériau.

## 1. Applications du PE étudié

L'étude du vieillissement du PE est un des points importants pour s'assurer de la pérennité des infrastructures dans le secteur du BTP où les exigences de fiabilité sont particulièrement élevées. Le PE, de par ses propriétés spécifiques, est utilisé dans diverses applications dans ce secteur. On le trouve notamment dans la composition des gaines entourant les câbles métalliques des ponts à haubans, dans les géomembranes, mais aussi dans les gaines de précontraintes et dans les canalisations des transports de fluides [3,4,5,6].

Les haubans sont des structures largement répandues du fait de leur caractère esthétique, mais surtout du fait de leur fonction mécanique permettant de maintenir le pont en équilibre. Ils sont constitués de torons en acier recouverts par des gaines en PE. L'ensemble est recouvert par une deuxième gaine de PE, appelée gaine externe, comme on peut le voir sur la Figure I.1. Ces gaines ont pour fonction principale de protéger les câbles des agressions chimiques extérieures, en particulier de protéger l'acier de l'action de l'eau et des chlorures, et de limiter la diffusion des gaz et des vapeurs pouvant nuire à la durabilité des câbles. De

plus, ces gaines facilitent l'installation des câbles métalliques en supportant les dispositifs d'amortissement [3].

Les torons en acier ont une durabilité garantie de 50 ans. Il est donc nécessaire, pour des raisons économiques, de pouvoir garantir une durabilité comparable pour les gaines de PE qui recouvrent ces torons. Ceci passe nécessairement par la connaissance des mécanismes de vieillissement du PE et de ses évolutions structurales [7].



*Figure I.1: Exemple de gaines internes et externes entourant les câbles métalliques d'un hauban [3].*

Le PE est également présent dans la composition des géomembranes, lesquelles sont utilisées par exemple pour le stockage d'eau ou de déchets non dangereux (ISDND). Ces géomembranes jouent le rôle de barrière active en limitant les échanges entre les fluides et leur environnement grâce à leur fonction principale qu'est l'étanchéité [4]. Elles se présentent sous forme de feuilles d'épaisseur comprise entre 1 et 5 mm suivant le matériau utilisé (PE, PP, EPDM...) (Figure I.2). Les géomembranes en PE sont les plus utilisées dans les stockages de déchets non dangereux, du fait de leur grande inertie chimique et biologique. Elles sont définies selon la norme NFP 84-500 « comme un produit adapté au génie civil, mince, souple, continu, étanche aux liquides même sous sollicitations en service ». En général, elles sont constituées de 97% de matrice en PE, de 2 à 3% de noirs de carbone et de 0,5 à 1% [8] d'antioxydants.

Les géomembranes peuvent être fabriquées par extrusion-soufflage. Le produit est chauffé et calandré entre deux ou plusieurs cylindres jusqu'à former une feuille continue. Les feuilles ainsi obtenues sont ensuite stockées sous forme de rouleaux de 4 à 5 m de large. Lors de sa mise en œuvre, le polymère est chauffé à une température comprise entre 140°C et 170°C, soumis à des contraintes mécaniques au-dessus de sa température de fusion, puis refroidi [8]. Lors du refroidissement, le pseudo-équilibre entre phase amorphe et phase cristalline n'étant pas atteint, des phénomènes de post-cristallisation peuvent se produire durant la vie de la géomembrane et le taux de cristallinité pourra alors augmenter au cours du temps [9,10].



*Figure I.2: Utilisation d'une géomembrane pour le stockage d'effluents agricoles industriels et agroalimentaires [4].*

Le PE est également utilisé dans la fabrication des gaines de précontrainte. Comme le béton est un matériau possédant une grande résistance à la compression et une faible résistance à la traction, des armatures métalliques sont mises sous contrainte mécanique, ce qui permet de maintenir le béton en compression. Afin de protéger ces armatures métalliques, des gaines de PE sont utilisées et appelées gaines de précontrainte (Figure I.3) [5].

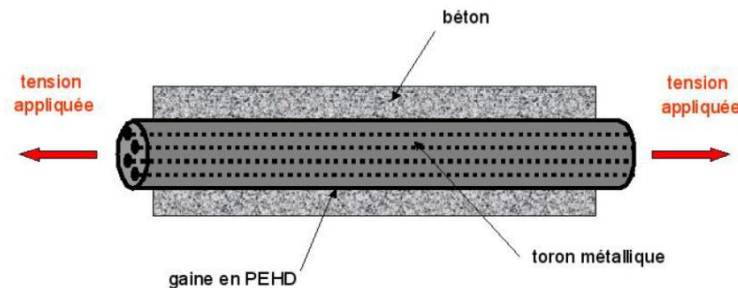


Figure I.3: Gaine de précontrainte en PE : vue de coupe [5].

Pour le transport d'eau potable ou usée et de gaz naturel, les distributeurs ont également recours à des canalisations en PE (Figure I.4). A titre d'exemple, le PE 80 a été le matériau standard pour la distribution du gaz naturel et de l'eau à des pressions moyennes comprises entre 4 et 5 bars [11]. Les statistiques montrent que la majorité des systèmes de gaz nouvellement installés dans le monde sont en PE [1].

Les raisons de ce choix sont liées aux multiples performances offertes par le PE telle que la légèreté, la résistance aux chocs, l'étanchéité, la tenue à la pression, le prix, la facilité d'installation et d'entretien et la durabilité face à de nombreux agents chimiques agressifs [6].



Figure I.4: Gaine de canalisation d'eau en PE [6].

De manière générale, les éléments fabriqués en PE protègent les aciers contre la corrosion dans les ouvrages de génie civil et BTP, et des effets de l'environnement dans les ouvrages de stockage ou de transport des fluides.

Les nombreux avantages qu'offre le PE sont corrélés à ses propriétés chimiques et mécaniques. D'un point de vue chimique, il est établi que la résistance chimique du PE viendrait de son caractère apolaire. En effet, Wu *et al.* [12], qui ont étudié la structure et les propriétés du PE, ont mis en évidence une très faible réactivité chimique avec les fluides/solvants polaires, tels que l'eau, les acides et les bases, du fait de son hydrophobie et

de son inertie. D'un point de vue mécanique, le PE a une excellente résistance aux chocs et à la fissuration. Il est capable de dissiper une partie de l'énergie transmise au cours du choc par des mécanismes de déformation [13]. Cependant, malgré ses bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques, sous l'action conjuguée des différentes contraintes environnementales liées à leurs applications, les PE peuvent subir en quelques mois des dégradations thermo-oxydatives significatives [14]. L'addition d'antioxydants lors de la mise en œuvre est indispensable pour retarder ces dégradations et ainsi, augmenter la durée de vie en service du PE. Les antioxydants les plus courants ont pour action d'inhiber et/ou de décomposer les espèces impliquées dans les réactions d'amorçage et de propagation de la thermo-oxydation [15]. Comme conséquence de ces réactions chimiques, mais aussi des phénomènes d'extraction et d'évaporation, la concentration en antioxydant diminue au cours du temps [16]. A partir d'une concentration critique, la stabilisation s'estompe pour laisser place à la formation de produits de dégradation au sein de la matrice du PE (aldéhydes, cétones, hydroperoxydes, acides carboxyliques...) [17]. Ce phénomène s'accompagne de modifications macromoléculaires (coupures de chaînes et réticulation oxydante), conduisant in fine à une diminution des propriétés mécaniques et esthétiques du PE [18]. Les industriels utilisant des gaines en PE font par exemple état de dégradations en surface, telles que des phénomènes de stress-cracking et de décoloration, ainsi qu'une fragilisation des gaines à leurs extrémités sous l'action de contraintes mécaniques liées aux vibrations [19].

Bien que de nombreux travaux de recherche aient permis de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le vieillissement thermo-oxydatif du PE et leurs conséquences aux différentes échelles structurales, les connexions entre ces différents échelles doivent encore être confirmées et, pour certaines, établies. De plus, les outils de modélisation visant à décrire les cinétiques de vieillissement ne permettent pas à l'heure actuelle de prévoir correctement la durée de vie des structures en PE.

L'enjeu est particulièrement important dans le domaine de la construction où les durées de vie sont beaucoup plus longues que pour les autres applications. Les maîtres d'ouvrage doivent avoir accès à des modèles robustes leur permettant d'évaluer la durabilité des structures en polymère, mais aussi de prévoir leur éventuel remplacement.

Dans cette deuxième partie, nous nous focaliserons sur la description de différentes méthodes, empiriques et non empiriques, de prédiction de la durée de vie du PE.

## 2. Méthodes de prédiction de la durée de vie du PE

### 2.1 Modèle empirique

#### 2.1.1 Le modèle « Arrhenien »

Les méthodes empiriques de prédiction de durée de vie les plus utilisées sont basées sur la loi d'Arrhenius. Ces méthodes ne prennent pas en considération les mécanismes de vieillissement, c'est-à-dire que le matériau s'apparente à une « boîte noire » [10,20,21].

L'une des hypothèses de ce modèle est que la cinétique globale de dégradation serait gouvernée par un seul processus élémentaire. La durée de vie serait atteinte pour une valeur critique de la concentration du produit de dégradation incriminé. Si la vitesse de dégradation obéit à la loi d'Arrhenius, alors la durée de vie  $t_f$  obéit également à cette loi :

$$t_f = t_{f0} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation I-1}$$

Avec  $t_{f0}$  est un coefficient pré-exponentiel

$E_a$  est l'énergie d'activation en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$R$  est la constante des gaz parfaits =  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$  est la température absolue en K

Et où  $\ln t_{f0}$  et  $E/R$  sont les paramètres de la droite correspondante tracée en échelle log-log.

En se limitant au problème du vieillissement thermique, la démarche la plus courante repose sur des essais de vieillissement accéléré réalisés à des températures supérieures à la température d'utilisation. L'estimation de la durée de vie est déterminée par extrapolation de la droite  $\ln t_f = f(1/T)$  jusqu'à la température d'utilisation, comme représenté dans la Figure I.5.

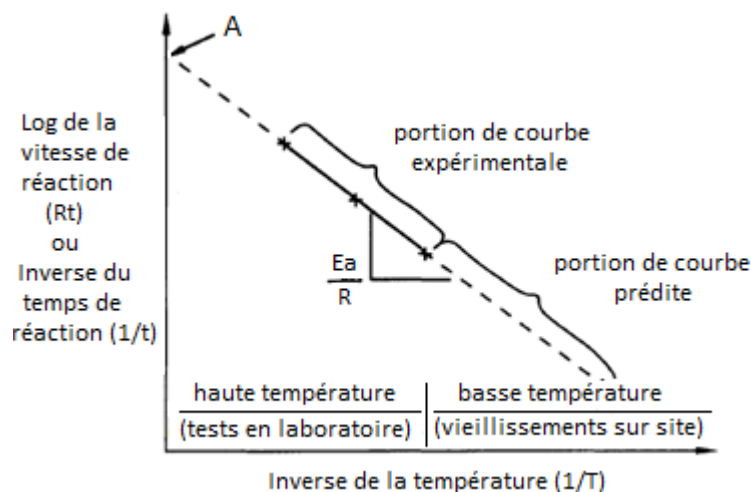


Figure I.5: Principe de l'extrapolation Arrhenienne [22].



Comme  $T_f$  est déterminée par extrapolation de la droite d'Arrhenius, on fait l'hypothèse que la fonction  $\ln t_f = f(1/T)$  reste linéaire jusqu'à la température d'utilisation [23]. A titre d'exemple, Jessberger *et al.* ont employé cette approche pour déterminer la durée de vie de géomembranes en PEHD à partir d'essais de vieillissement accéléré dans l'air (c'est-à-dire une atmosphère contenant 21% d'oxygène) sous contrainte mécanique. Ils ont trouvé des durées de vie supérieures à 300 ans à 10°C et de 45 ans à 40°C [24].

Pour estimer la durée de vie, ces auteurs ont choisi arbitrairement une propriété  $P$  du matériau et un critère de fin de vie  $P = P_f$ . Il s'agit souvent d'une propriété mécanique, typiquement une perte de 50% de l'allongement initial à la rupture [10]. Même dans les cas où le choix de  $P$  et de  $P_f$  semble pertinent et où la fonction  $\ln t_f = f(1/T)$  apparaît linéaire sur l'ensemble du domaine de température exploré, cette méthode est discutable pour plusieurs raisons [10,20,25]. En effet, Langlois *et al.* [25] rappellent que la dégradation thermique des polymères est décrite par une somme d'actes élémentaires, chacun obéissant à une loi d'Arrhenius, et que la somme de ces actes ne suit pas en général une loi d'Arrhenius. De plus, en admettant que les points  $\ln t_{fi} = f(1/T_i)$  se placent réellement sur une droite, c'est-à-dire que la durée de vie obéit à la loi d'Arrhenius dans l'intervalle de températures exploré, il n'est pas impossible qu'elle s'écarte de cette loi à plus basse température. La dispersion des données est telle que l'on ne peut pas garantir la parfaite linéarité de la fonction  $\ln t_f = f(1/T)$  dans un intervalle de températures en général très étroit (par exemples 110°C-180°C). Or, n'oublions pas que l'extrapolation est basée sur une évolution logarithmique de la durée de vie en fonction de l'inverse de la température ; ainsi une légère variation de la pente de la droite  $E_a/R$  peut avoir une influence considérable sur la valeur de la durée de vie estimée à la température d'utilisation [23].

Pour conclure, la méthode empirique basée sur la loi d'Arrhenius est sujette à caution lorsqu'elle est utilisée en extrapolation, ce qui est toujours le cas lors de vieillissements accélérés. De plus, compte tenu du fait que la thermo-oxydation du PE n'est pas régie par un seul processus élémentaire, elle n'est a priori pas applicable. Enfin cette méthode ne permet pas de remonter aux causes du vieillissement puisqu'une loi à seulement deux paramètres est employée pour rendre compte de l'impact de nombreux facteurs régissant la cinétique de vieillissement.

Intéressons-nous à présent à une deuxième méthode de prédiction de la durée de vie du PEHD, la méthode dite « à facteur d'accélération ».

### 2.1.2 Méthode « à facteur d'accélération »

Le principe de cette approche peut se résumer de la manière suivante :  $X$  heures de vieillissement accéléré correspondent à  $FA \cdot X$  heures d'exposition naturelle.  $FA$  étant le facteur d'accélération caractéristique des conditions de vieillissement choisies telles que les durées de vie naturelle ( $t_n$ ) et accélérée ( $t_a$ ) sont liées par une simple relation de proportionnalité [20,23] :

$$t_n = FA \cdot t_a$$

Equation I.2

Cette méthode de prédiction de durée de vie se base sur les deux hypothèses suivantes :

- Le vieillissement accéléré est une bonne simulation du vieillissement naturel si leurs courbes cinétiques respectives sont homothétiques. Dans ce cas, un bon essai de vieillissement accéléré est un essai pour lequel les divers produits de réaction seraient formés dans les mêmes proportions relatives que dans le cas du vieillissement naturel, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de « déformation » des mécanismes de vieillissement.
- Il existe une « corrélation » entre vieillissement accéléré et vieillissement naturel pour une même « famille » de matériaux.

Cette méthode nécessite d'effectuer des essais de vieillissement naturel pouvant quelquefois durer plusieurs années, voire plusieurs dizaines d'années, afin de valider la représentativité des essais de vieillissement accéléré et la valeur du facteur d'accélération [26]. De plus, les essais de vieillissement accéléré, comme ceux effectués en enceinte thermique ou UV, sont très variables en termes de températures, de taux d'oxygène, de longueurs d'onde, d'intensités lumineuse et de taux d'humidité relative. Ainsi, il apparaît, que chaque essai de vieillissement accéléré possède son propre facteur d'accélération par rapport à un vieillissement naturel donné. De plus, selon Verdu [23], il semble difficile d'évaluer dans quels cas l'utilisation de cette méthode deviendrait pertinente. Peut-on appliquer, par exemple, le même facteur d'accélération à tous les grades de PE ?

Pour conclure, les méthodes empiriques d'Arrhenius et « à facteur d'accélération » que l'on vient d'évoquer, sont inappropriées pour prédire la durée de vie du PE, compte tenu de la complexité des mécanismes d'oxydation pour ce matériau. En effet, de nombreux paramètres doivent être pris en compte, or l'utilisation de ces méthodes ne le permet pas pour au moins deux raisons [27,28] :

- ✓ L'oxydation résulte d'un mécanisme radicalaire en chaîne. Une élévation de température affecte de façon différente l'amorçage et la propagation. Ainsi, les proportions des produits de réaction vont donc être modifiées avec l'augmentation de température [23];
- ✓ L'oxydation est gouvernée par la diffusion de l'oxygène, le profil de concentration des produits de réaction est aussi une fonction de la température [10].

Il existe des solutions expérimentales pour résoudre séparément chacun de ces deux problèmes, mais aucune pour les résoudre ensemble [23,28]. Il faut donc se résigner au fait que l'accélération du vieillissement « déforme » ce dernier. Par conséquent, pour pallier le manque de fiabilité des méthodes Arrhenienne et « à facteur d'accélération », une méthode non empirique a été développée dans le cas des polyoléfinés [20,23,28,29] et généralisée à l'ensemble des matériaux polymères.

## 2.2 Vers une méthode non-empirique

Etant donné que l'une des étapes déterminantes du processus de prédiction de durée de vie est basée sur une extrapolation, il s'agit donc de trouver la méthode offrant le plus de garanties sur le plan scientifique.

Cette méthode devra comporter les étapes suivantes :

- Décomposer le phénomène de vieillissement en processus élémentaires et leur associer des paramètres cinétiques obéissant réellement à la loi d'Arrhenius. Cette décomposition requiert l'établissement d'un schéma mécanistique le plus réaliste possible ;
- Déterminer à partir d'essais de vieillissement accéléré les valeurs des paramètres cinétiques et en déduire leurs paramètres d'Arrhenius ;
- Extrapoler les valeurs de ces paramètres aux conditions d'utilisation ;
- Recomposer le phénomène global de vieillissement à l'aide du modèle cinétique et calculer la durée de vie en appliquant un critère de fin de vie pertinent, en général structural [23].

### 2.2.1 Modèle basé sur une approche multi-échelle

Il s'agit de prédire l'évolution dans le temps d'une propriété initiale ( $P_0$ ) et ainsi, de parvenir à déterminer la valeur de cette même propriété ( $P_t$ ) après vieillissement. Plus précisément, cette méthode consiste tout d'abord à modéliser l'évolution de la composition chimique du PE à l'échelle moléculaire, puis à prédire les conséquences de cette évolution aux échelles supérieures (macromoléculaire, morphologique et macroscopique). Pour cela, il faut dans un premier temps déterminer les modifications structurales du PE par des méthodes d'analyse spectroscopiques (Infra-Rouge à Transformée de Fourier, Ultra-Violet, Résonance Magnétique Nucléaire) tout au long du processus de thermo-oxydation. Cette méthodologie est résumée Figure I.6 [23].

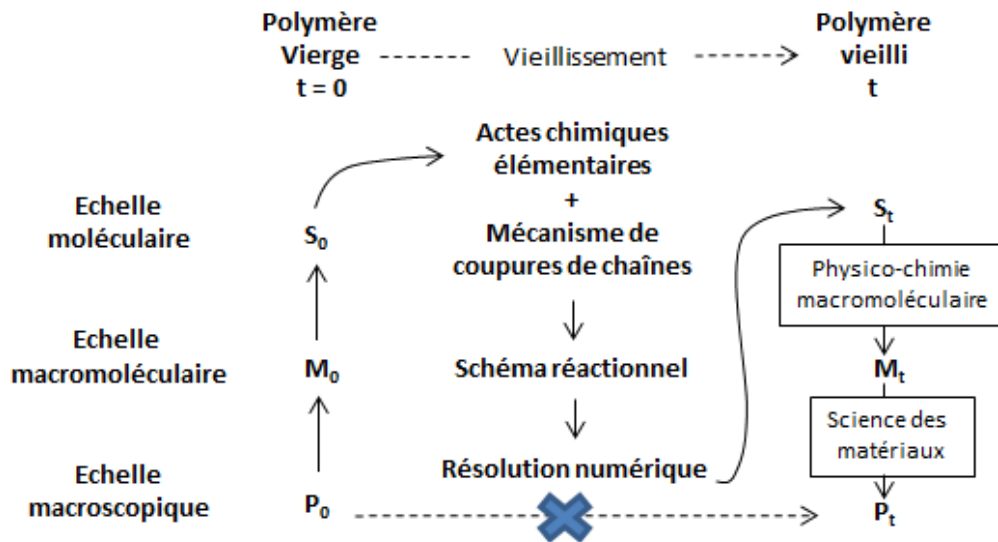


Figure I.6: Principe de modélisation non empirique [20]

Où :

- P<sub>0</sub> est la valeur initiale d'une propriété mécanique importante pour l'application considérée (telle que l'allongement à la rupture),
- P<sub>t</sub> est la valeur de cette propriété mécanique après vieillissement,
- M<sub>0</sub> est la masse moléculaire initiale du polymère,
- M<sub>t</sub> est la masse moléculaire du polymère après vieillissement,
- S<sub>0</sub> désigne la composition chimique initiale du polymère,
- S<sub>t</sub> désigne la composition chimique du polymère après vieillissement.

Cette méthode non empirique de prédiction de durée de vie basée sur :

- 1) La détermination et la compréhension des mécanismes physico-chimiques responsables de la dégradation.
- 2) La simulation de l'évolution de ces mécanismes à l'aide de la théorie de la cinétique chimique (produits d'oxydation, coupure de chaîne).
- 3) La simulation des grandeurs physiques responsables de la fragilisation du polymère dans les conditions d'utilisation (diminution de masse moléculaire).
- 4) La prédiction du temps à fragilisation à partir d'un critère structural (masse moléculaire critique) [20,30,31,32].

Le lien direct entre les propriétés physiques P<sub>0</sub> (matériau neuf) et P<sub>t</sub> (matériau vieilli) correspond à une démarche empirique [20] qui est à proscrire. L'approche mécanistique permet de choisir un autre chemin plus pertinent indiqué par des flèches sur la Figure I.6. Elle nécessite la connaissance préalable des relations structure/propriétés entre les différentes échelles [23]. Les modifications à l'échelle macromoléculaire se font *via* les coupures de chaînes. Pour passer de l'échelle moléculaire à l'échelle macromoléculaire, il est nécessaire de :

- Déterminer l'acte élémentaire dans lequel se produirait les coupures de chaîne ;
- Déterminer le nombre de coupures de chaînes par acte élémentaire ;

- Calculer l'évolution de la masse moléculaire à partir du nombre de coupures de chaînes et des caractéristiques initiales du PE.

Le point de départ de cette méthode non empirique repose sur l'établissement d'un schéma cinétique, constitué de système d'équations différentielles, dérivé du schéma mécanistique. L'établissement et la validation des différents mécanismes de dégradation gouvernant la durabilité du PE d'une part, et la connaissance des conséquences du vieillissement aux différentes échelles structurales d'autre part, apparaissent primordiaux.

Après, avoir présenté les principales méthodes de prédiction de durée de vie, nous allons maintenant décrire les différentes étapes élémentaires du vieillissement thermo-oxydatif du PE.

### 3. Vieillissement thermo-oxydatif du PE

La stabilité thermo-oxydative d'un PE dépend de plusieurs facteurs comme sa morphologie, sa perméabilité et sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène. En règle générale afin de limiter les dégradations liées à sa mise en forme et de garantir sa pérennité lors de son utilisation, des antioxydants sont rajoutés à la matrice polymère pour limiter et retarder le processus d'oxydation [2].

Le choix des antioxydants dépend de leur compatibilité avec le matériau et des contraintes environnementales auxquelles le polymère va être soumis tout au long de sa vie. Dans le cas du PE, la dégradation du polymère démarrerait lorsque celui-ci ne serait plus protégé par les antioxydants [23,33]. La durée de vie de géomembranes en PE est souvent estimée par la détermination des vitesses de perte des antioxydants par des mesures du temps d'induction à l'oxydation (TIO) qui correspond au début de l'oxydation [8]. De manière générale, la prédiction de la durée de vie de ces matériaux se base, selon Rowe *et al.* [8], sur un modèle de dégradation oxydative en trois étapes, présenté sur la figure I.7:

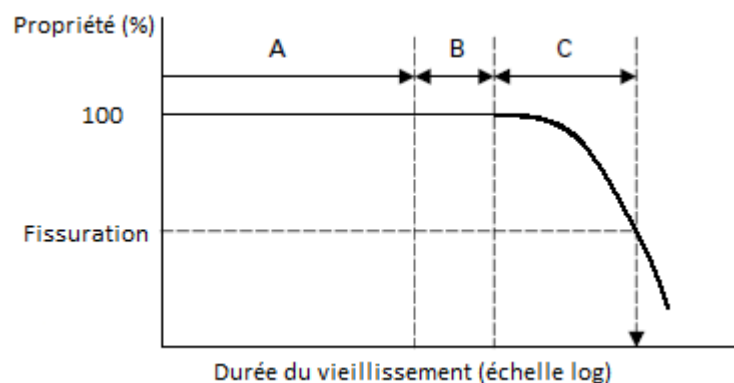


Figure I.7: Les différentes étapes de vieillissement impliquées dans la dégradation d'une géomembrane en PE [8].

Où :

- A : Perte totale des antioxydants
- B : Temps d'induction de l'oxydation du matériau non stabilisé
- C : Dégradation du polymère avec diminution de ses propriétés

La première étape (A) correspond à la perte totale des antioxydants par consommation chimique et/ou par perte physique par diffusion, extraction par un fluide ou évaporation [34]. La deuxième étape (B) correspond à la période d'induction du matériau ayant perdu tous ses antioxydants : au terme de cette période, quelques produits d'oxydation tels que les hydroperoxydes apparaissent. Enfin, lors de la troisième étape (C), la décomposition des hydroperoxydes génère des radicaux responsables de l'accélération de l'oxydation. Cette dernière étape est caractérisée par d'importants changements des propriétés physico-chimiques et mécaniques de la géomembrane, qui peuvent éventuellement causer la rupture de cette dernière [35]. Selon ce modèle, la durée de vie des géomembranes est déterminée par la somme des durées de chaque étape [36].

Par cette technique de prédiction en 3 étapes et l'utilisation de la loi d'Arrhenius, Hsuan et Koerner ont estimé qu'il faudrait environ 40 ans pour qu'il n'y ait plus d'antioxydants présents dans une géomembrane immergée dans l'eau à 25°C [37]. Lorsque la température passe à 20°C, la durée de vie est de 200 ans [38]. Rowe *et al.* estiment quant à eux que si la géomembrane avait été utilisée pour le stockage de déchets non dangereux, il aurait fallu attendre au moins 200 ans pour observer une perte totale des antioxydants à 15°C, et 70 ans à 33°C [8]. Ces résultats attestent du manque de fiabilité des lois d'Arrhenius, comme nous l'avons vu précédemment.

Nous allons maintenant présenter les mécanismes de perte des antioxydants, puis nous nous intéresserons, par la suite, au mécanisme de thermo-oxydation du PE.

### **3.1 Perte des antioxydants**

La perte des antioxydants se fait soit par voie physique, soit par voie chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules. La perte physique des antioxydants peut se faire par évaporation [39], extraction par un solvant [40], ou par diffusion [41,42]. En revanche dans le deuxième cas, la consommation chimique des antioxydants a lieu lors de réactions avec des hydroperoxydes ou des radicaux libres issus de l'oxydation [20].

Nous aborderons dans un premier temps la cinétique de perte physique des antioxydants. Dans un deuxième temps, nous présenterons les mécanismes de consommation chimique des antioxydants.

#### **3.1.1 Perte physique des antioxydants**

D'après Rowe [43] et Hsuan [38], le processus de perte physique peut se décomposer en deux étapes : une première correspondant à la diffusion du stabilisant vers l'extrême surface

du matériau, la seconde correspondant au passage du stabilisant de l'extrême surface dans le milieu extérieur.

D'après Colin *et al.*, la perte des stabilisants lors de la deuxième étape peut se faire selon deux processus bien distincts [44] :

- L'évaporation lorsque le polymère est dans un milieu gazeux,
- L'extraction par un solvant lorsque le polymère est dans un milieu liquide.

Cette perte dépend donc de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'antioxydant dans la matrice polymère. La solubilité d'un antioxydant détermine la concentration de l'antioxydant se trouvant dans un état d'équilibre dans la matrice polymère. De plus, les phénomènes de diffusion [41] visent à limiter l'hétérogénéité de répartition des antioxydants pendant le vieillissement. Par conséquent, la perte des antioxydants dépend, de façon générale, de leur solubilité dans la matrice polymère, de leur vitesse d'évaporation/extraction et de leur coefficient de diffusion dans l'échantillon.

#### ➤ Perte des antioxydants par diffusion

Lorsque la perte des antioxydants est contrôlée par les phénomènes de diffusion, l'équation pour décrire la perte physique est la seconde loi de Fick [41] :

$$\frac{d[A]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[A]}{dx^2} \quad \text{Equation I-3}$$

Avec [A] la concentration en antioxydants, D le coefficient de diffusion de l'additif et x la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon.

Les relations entre la structure de l'antioxydant et sa vitesse de diffusion ont fait l'objet de nombreuses études, mais elles ne peuvent se résumer en des relations mathématiques simples [41]. La taille et l'architecture de l'antioxydant ont clairement été mises en évidence comme paramètres influant sur la vitesse de diffusion [45]. De plus, la structure du polymère a également une influence sur la vitesse de migration des antioxydants, plus particulièrement sa densité, son taux de cristallinité, son taux de charges ou encore son état de contrainte [41].

Möller *et al.* (2001) ont étudié l'évolution de la concentration de l'antioxydant Irganox 1076 au sein de films en PEBD après 15 années de service comme barrière à l'air et aux vapeurs d'eau derrière un panneau de bois mural [46]. A partir de l'absorbance de la bande à 2019 cm<sup>-1</sup> détectée par spectroscopie IR, une diminution de 75% de la concentration initiale en antioxydants a été mesurée. Les auteurs attribuent cette évolution à une migration de l'antioxydant à l'intérieur du panneau de bois mural. La durabilité de ces films semble donc être gouvernée par la migration des antioxydants.

Il est donc préférable que l'antioxydant choisi soit peu volatil pour éviter que sa concentration dans le matériau diminue sous l'effet de phénomènes de migration comme mentionné par Möller *et al.*. Ces phénomènes de migration sont en règle générale suivis par un processus d'évaporation [2].

Intéressons-nous à présent plus en détail au phénomène d'évaporation des antioxydants.

➤ *Perte des antioxydants par évaporation*

La perte des antioxydants par évaporation a lieu dans le cas où l'additif a une concentration inférieure à son seuil de solubilité dans la matrice polymère. La capacité d'un antioxydant à s'évaporer dépend de sa pression de vapeur saturante au-dessus de la surface du polymère et de la géométrie de l'échantillon. En effet, l'augmentation du rapport surface/volume facilite la perte d'additifs [41].

D'après Calvert et Billingham [47], lorsque l'évaporation contrôle la cinétique de perte des antioxydants, la volatilité de l'adjuvant est proportionnelle à sa pression de vapeur et la loi de Raoult est valable quelle que soit la concentration de cet adjuvant. La vitesse de perte de masse par unité de surface est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{VC}{C_s} = HC \quad \text{Equation I-4}$$

Avec  $m$  la masse,  $t$  le temps,  $V$  le coefficient d'évaporation,  $C$  la concentration de l'antioxydant dans la couche superficielle,  $C_s$  la concentration à saturation et  $H$  un paramètre de transport de masse caractéristique du couple polymère-adjuvant à la température considérée.

Cependant d'après Fayolle *et al.*, cette relation ne peut être appliquée que lorsque la diffusion est suffisamment rapide pour qu'elle homogénéise à tout instant la distribution de l'antioxydant dans l'épaisseur. Mais cela n'est possible que dans le cas d'échantillons de faible épaisseur. Il existe donc une épaisseur critique en deçà de laquelle la perte d'antioxydants est gouvernée par l'évaporation et au-delà de laquelle elle est gouvernée par la diffusion [48].

Calvert *et al.* [47] ont tenté de déterminer cette épaisseur critique pour un échantillon d'épaisseur  $2l$  caractérisé par un paramètre  $L$  lié à la demi-épaisseur de l'échantillon, à la constante de transfert et au coefficient de diffusion. En utilisant l'équation de Crank [49] et un critère de fragilisation basé sur une concentration critique d'antioxydants inférieure à 10% de leur concentration initiale, ils ont développé un modèle qui définit trois régimes distincts de perte des antioxydants :

- Contrôle par la diffusion lorsque l'échantillon est d'épaisseur  $L > 10$
- Contrôle à la fois par la diffusion et l'évaporation lorsque  $0,6 < L < 10$
- Contrôle exclusivement par l'évaporation lorsque l'échantillon est suffisamment fin  $L < 0,6$ .

L'équation générale de Crank de perte physique des antioxydants dans des films minces s'écrit [49] :



$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 T)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad \text{Equation I-5}$$

Avec:

- $M_t$  la quantité d'antioxydants à l'instant  $t$ ,
- $M_\infty$  la quantité d'antioxydants après un temps infini,
- $L = l H / D$  ( $l$  est la demi-épaisseur du film,  $H$  est la constante de transfert et  $D$  est le coefficient de diffusion)
- $T = D / l^2$
- $\beta$  est un paramètre positif défini tel que  $\beta \tan \beta = L$

En se basant sur des valeurs de solubilité, de coefficient de diffusion et d'évaporation pour l'antioxydant considéré, Calvert *et al.* précisent à l'aide de leur modèle, que dans le cas du PEBD stabilisé par le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT) :

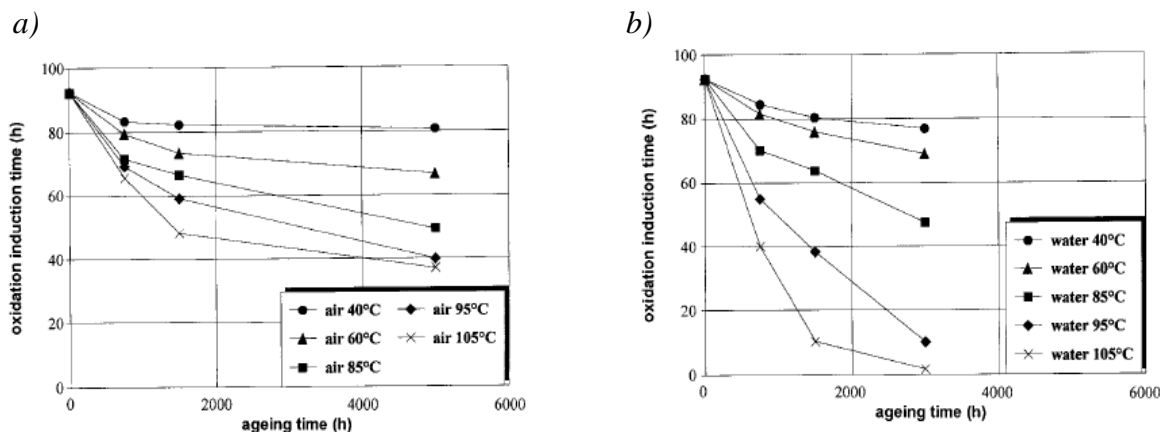
- La vitesse de perte physique serait principalement limitée par l'évaporation dans le cas de fibres et films minces ayant une épaisseur de  $2l < 10\mu\text{m}$ ,
- La diffusion contrôlerait la vitesse de perte physique dans le cas de films épais tels que  $2l > 1\text{mm}$  [47].

Un solvant comme l'eau peut aussi extraire les antioxydants [50].

#### ➤ Perte des antioxydants par extraction

Le cas de l'extraction par un fluide intéresse plus particulièrement les spécialistes des géomembranes et des canalisations en PEHD. On peut distinguer deux cas : lorsque le liquide ne pénètre pas dans le matériau, c'est seulement sa capacité à dissoudre l'antioxydant qui détermine la vitesse d'extraction de l'antioxydant. En revanche, lorsque le liquide pénètre dans le matériau, la plastification du polymère va faciliter la diffusion de l'antioxydant [51].

Afin d'étudier l'impact des antioxydants, Dorner *et al.* (1998) ont déterminé après vieillissement les valeurs de TIO à 170°C de tuyaux en PEMD pur et stabilisé par l'Irganox 1010 et l'Irgafos 168. Les vieillissements ont été réalisés dans les conditions d'utilisation, c'est-à-dire dans l'eau et dans l'air, à différentes températures comprises entre 40°C et 105°C [52]. Ils ont mesuré des TIO de quelques minutes pour le PEMD non stabilisé. Concernant le PEMD stabilisé, les évolutions du TIO en fonction du temps de vieillissement dans l'air et dans l'eau sont présentées respectivement sur les Figures I.8 a et b. Ils ont constaté que le TIO diminuait avec l'augmentation de la température et du temps d'exposition quel que soit le milieu d'oxydation. Ainsi, il apparaît que ces deux paramètres accélèrent la vitesse de perte des antioxydants. Les auteurs ont également observé d'importantes différences entre les vieillissements à 95 et 105°C dans l'air et dans l'eau qu'ils ont attribuée au phénomène d'extraction des stabilisants par l'eau. A terme, ces derniers ne seraient donc plus en mesure de protéger le PE de l'oxydation dans l'eau, compte tenu des faibles valeurs de TIO [52].



Figures I.8: Evolution du TIO au cours du vieillissement entre 40°C et 105°C dans l'air (a) ou dans l'eau (b) d'un PEMD stabilisé par l'Irganox 1010 et l'Irgafos 168 vieilli [52].

Nous venons de voir un type de mécanisme de perte des antioxydants du PE, à savoir la perte physique, mais l'efficacité d'un antioxydant dépend aussi de sa capacité à interagir avec la composition chimique du polymère oxydé [41]. Nous allons maintenant nous intéresser aux pertes chimiques des antioxydants engendrées par le vieillissement thermo-oxydatif.

### 3.1.2 Consommation chimique des antioxydants

L'oxydation du PE conduit à la formation d'espèces chimiques telles que les radicaux peroxydes ( $\text{POO}^\bullet$ ) et les hydroperoxydes ( $\text{POOH}$ ). Ces deux espèces réagissent avec les antioxydants réduisant leur concentration au cours du temps [2].

Les antioxydants inhibiteurs des réactions d'oxydation, dits primaires, comme les phénols (Irganox 1010), agissent comme des capteurs de radicaux libres. Ils sont utilisés principalement lors de la dégradation thermo-oxydante [53].

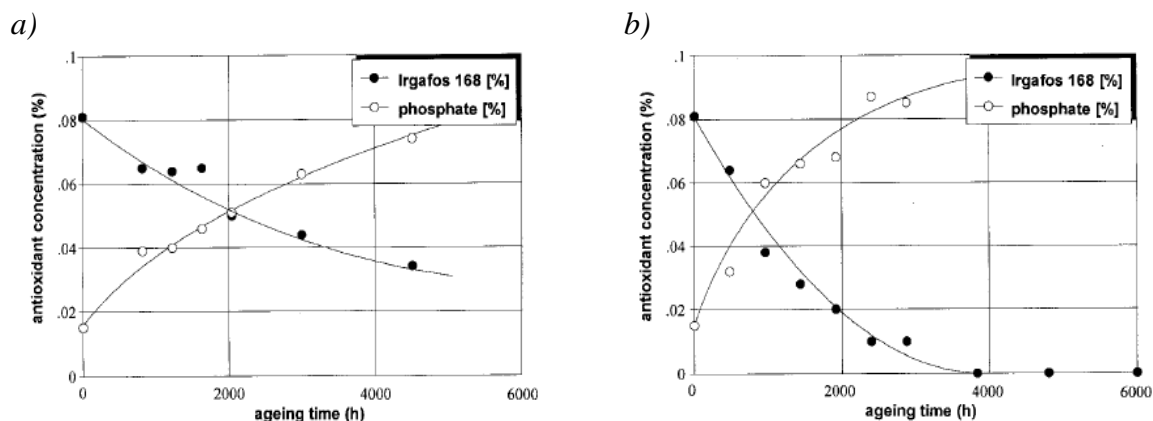
Les antioxydants à action préventive, dits secondaires, comme les phosphites (Irgafos 168) et les thioesters, eux agissent par la décomposition non radicalaire des hydroperoxydes et sont principalement utiles pendant la mise en œuvre [2].

Une troisième classe d'antioxydants, les amines aromatiques encombrées appelées HALS (Hindered Amines Light Stabilizers) agissent comme des capteurs de radicaux libres et sont reconnus pour être résistants aux rayonnements UV. De plus, ces derniers sont de plus en plus utilisés pour améliorer la stabilité thermique à long terme des polymères [54].

La perte chimique des antioxydants protégeant le PE a été étudiée par de nombreux auteurs [55,56,57,58,59,60].

Dorner *et al.* ont par exemple montré par chromatographie liquide haute performance que l'Irgafos 168 était quasiment intégralement transformé en phosphate au cours d'un vieillissement thermo-oxydatif dans l'air à 85°C et 105°C de canalisations en PEMD (Cf. Figures I.9 a et b). Comme le phosphate est le produit de réaction du phosphite avec les hydroperoxydes, lesquels sont responsables de l'amorçage de l'oxydation, ils en ont conclu

que entre 85 et 105°C dans l'air, la perte de l'antioxydant était principalement régie par sa consommation chimique [52] et que son évaporation était négligeable.



Figures I.9: Evolution de la concentration en antioxydant au cours du vieillissement dans l'air à 85°C (a) et 105°C (b) d'un PEMD [52].

Contrairement aux phosphites, les phénols encombrés tels que l'Irganox 1010 subissent à la fois des pertes d'origines chimique et physique [33]. L'étude de la concentration en phénol par spectroscopie UV et de la concentration en fonction ester par spectroscopie IR a montré qu'à partir de 20 jours d'exposition à 80°C, une consommation chimique de l'antioxydant avait lieu dans un film de PEHD initialement stabilisé par 0,125% d'Irganox 1010.

Pour limiter les phénomènes d'oxydation des polyoléfines, des antioxydants multifonctionnels ont également été développés. Ils peuvent par exemple décomposer les hydroperoxydes, capter les radicaux libres, absorber les rayons UV et complexer les résidus métalliques. Habicher *et al.* ont synthétisé une molécule possédant plusieurs groupes fonctionnels phosphite et HALS. Cette molécule est décrite sur la Figure I.10. Elle permet de protéger le polymère contre l'oxydation pendant la mise en forme, mais aussi pendant son utilisation en service [15].

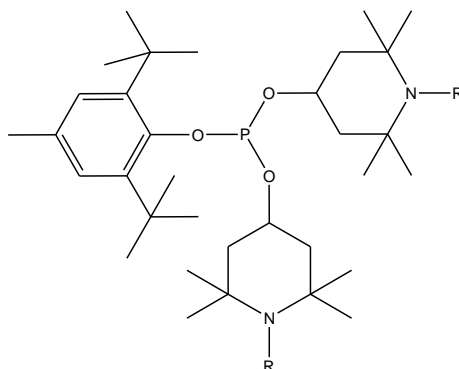


Figure I.10: Formule chimique d'un antioxydant multifonctionnel : substitution de fonctions phosphites par des fonctions HALS [15]

Afin de mettre en exergue la synergie des antioxydants, ils ont étudié l'évolution de la concentration en carbonyle au cours du temps dans l'air à 100°C d'un polypropylène (PP)

protégé par des antioxydants mono ou plurifonctionnels (Figure I.11). Ils ont montré que les antioxydants HALS et phosphites ont une meilleure efficacité en thermo-oxydation lorsqu'ils sont combinés, ce qui se traduit par une augmentation du TIO et une diminution de la vitesse d'oxydation. En effet, il faut attendre 3000h de vieillissement pour mesurer une quantité significative d'espèces carbonyles dans un film de PP stabilisé par l'antioxydant plurifonctionnel vu précédemment (Figure I.10), tandis que 200h suffisent pour oxyder un film de PP contenant l'Irgafos 168 seul. La supériorité inhibitrice de ce mélange repose, d'après ces auteurs, sur un effet de synergie des deux fonctions stabilisantes. Cette combinaison présente l'avantage de protéger le polymère pendant sa mise en forme mais aussi pendant son utilisation en service [15].

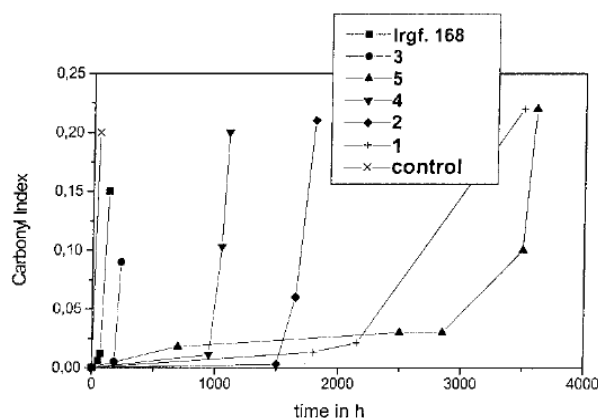


Figure I.11: Vitesse de thermo-oxydation dans l'air à 100°C de films de PP de 100µm d'épaisseur stabilisés par un antioxydant monofonctionnel (● Irgafos 168 (3), ■ phosphite trivalent encombré (Irgafos 168)) ou plurifonctionnel (+ (1), ◆ (2), ▼ (4), ▲ (5)). L'échantillon 5 (▲) est stabilisé par l'antioxydant présenté sur la Figure 11 [15].

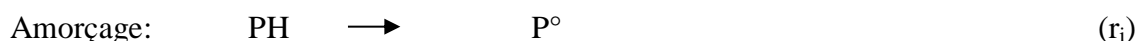
Enfin, à plus long terme, une disparition quasi-totale des antioxydants est constatée. Le PE n'est alors plus protégé contre l'oxydation et l'apparition de radicaux peroxydes et d'hydroperoxydes est observée [33,61].

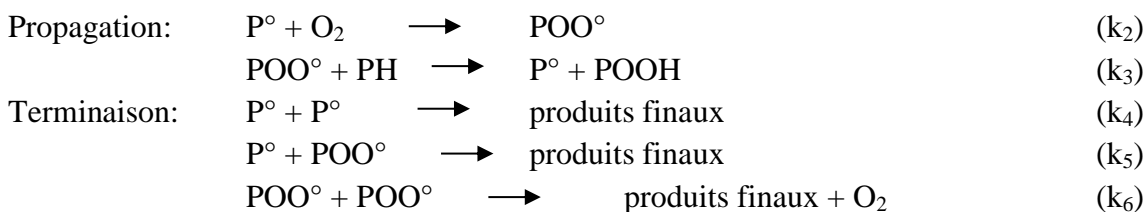
Nous allons à présent décrire de manière approfondie le mécanisme de thermo-oxydation du PE.

### 3.2 Mécanisme de thermo-oxydation

Avant de proposer une modélisation du phénomène d'oxydation, il convient d'établir d'abord le mécanisme réactionnel du PE pur, c'est-à-dire non stabilisé.

Depuis les travaux menés par Bolland & Gee [62,63] à la fin des années 40, il existe un large consensus selon lequel la thermo-oxydation du PE commencerait toujours par la rupture d'une liaison covalente et reposerait sur un mécanisme en trois étapes comportant les six réactions élémentaires suivantes :





*Figure I.12: Mécanisme de thermo-oxydation proposé par Bolland & Gee [62,63]  
Avec POOH= hydroperoxydes, P° radical alkyle, PO°= radical alcoyle, POO°= radical peroxyde, PH= site oxydable.*

Plus tard, ce schéma a été généralisé à l'ensemble des polymères hydrocarbonés saturés non stabilisés, dont fait partie le polyéthylène. Il regroupe les réactions élémentaires subies par tout substrat PH sous les effets combinés de la température et de l'oxygène.

L'oxydation se produit donc selon un processus radicalaire en chaîne [64,65,66] que nous allons tenter de représenter de façon simplifiée. Plus particulièrement, les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison, ainsi que les différents produits d'oxydation formés pendant chacune de ces réactions élémentaires seront détaillées dans cette partie.

### 3.2.1 Etape d'amorçage

L'étape d'amorçage peut se faire selon deux mécanismes, soit extrinsèque par le biais d'impuretés, d'irrégularités structurales, d'un rayonnement ionisant ou de l'attaque directe par un agent radicalaire, soit intrinsèque par la décomposition des liaisons covalentes les plus faibles (c'est-à-dire les peroxydes) du polymère. Selon de nombreux auteurs, l'amorçage extrinsèque est négligeable par rapport à l'amorçage intrinsèque [20,23,67]. Nous allons donc nous focaliser sur ce deuxième mécanisme.

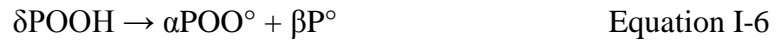
L'oxydation conduit à la formation d'une grande variété de produits d'oxydation dont certains, particulièrement instables, sont susceptibles d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation et de donner lieu à un processus en « boucle fermée », c'est-à-dire une réaction d'oxydation générant son propre amorceur. Les principaux produits instables d'oxydation sont les peroxydes, en particulier les hydroperoxydes [23,68]

Les énergies de dissociation de chaque type de liaison confirment que les hydroperoxydes sont beaucoup plus instables que le motif régulier du PE (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), comme le montre le Tableau I.1 [69].

Type de liaison	Energie de dissociation
-C-C-	350 kJ.mol <sup>-1</sup>
-C-H-	390 kJ.mol <sup>-1</sup>
-O-O-	150 kJ.mol <sup>-1</sup>

*Tableau I.1: Valeurs des énergies de dissociation des liaisons covalentes du PEHD [69].*

On peut donc considérer que la création de radicaux est essentiellement due à la décomposition des hydroperoxydes et résumer l'amorçage par la réaction suivante [62] :



Cette réaction d'amorçage peut être unimoléculaire ou bimoléculaire. Son écriture va être détaillée en fonction des valeurs des coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  ci-dessous.

### 3.2.1.1 Mode unimoléculaire ( $\alpha=0, \beta=2, \delta=1$ )

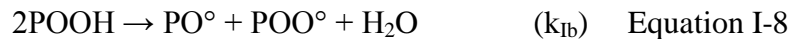
Selon Bolland et Gee [62], le mode de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes s'écrit :



Les réactions suivantes des radicaux  $\text{PO}^\circ$  et  $\text{HO}^\circ$  sont tellement rapides qu'elles n'interviennent pas dans la cinétique. Ainsi, la décomposition unimoléculaire des POOH conduirait directement à des radicaux  $\text{P}^\circ$ .

### 3.2.1.2 Mode bimoléculaire ( $\alpha=1, \beta=1, \delta=2$ )

Toujours selon Bolland et Gee [62], le mode de décomposition des hydroperoxydes s'écrit :



Colin *et al.* [68] ont mis en exergue l'importance de la concentration initiale en hydroperoxydes dans la cinétique de dégradation du PE. Ils ont défini une concentration critique en hydroperoxydes  $[\text{POOH}]_c$  telle que :

- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est inférieure à cette valeur critique, le mode unimoléculaire prédomine en début d'exposition, puis devient négligeable devant le mode bimoléculaire au-delà de cette valeur critique;
- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est supérieure à cette valeur critique, alors l'amorçage est toujours bimoléculaire.

De plus, selon Achimsky [30] la compétition entre les modes unimoléculaire et bimoléculaire serait thermo-activée. L'énergie d'activation de la décomposition bimoléculaire serait plus faible que celle de la décomposition unimoléculaire ( $E_u - E_b \approx 60 \text{ kJ/mol}$ ). Ainsi, la décomposition unimoléculaire prédominerait à haute température, typiquement à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$ , la décomposition bimoléculaire deviendrait à son tour prépondérante en dessous de cette température critique  $T_c$ , comme montré sur la Figure I.13.

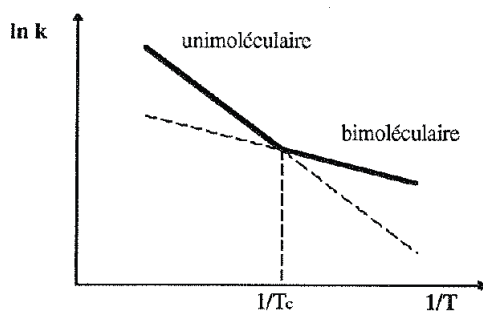


Figure I.13: Influence de la température sur la compétition entre les décompositions unimoléculaire et bimoléculaire des POOH.  $k$  est la constante de vitesse apparente de décomposition des hydroperoxydes [30].

Pour finir, l'étape d'amorçage est responsable de la formation de nombreux produits d'oxydation. D'après Adams et Iring, les radicaux alcoyles secondaires ( $\text{PO}^\bullet$ ) provenant de la décomposition des hydroperoxydes, subiraient une coupure de chaîne en  $\beta$  pour former des extrémités de chaînes aldéhydes (Figure I.14) [70,71] :

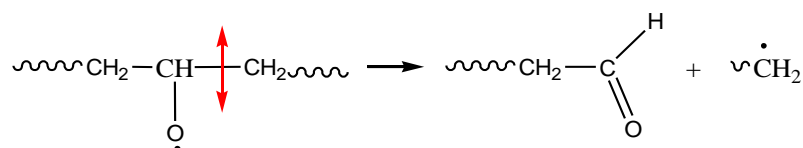


Figure I.14: Formation d'un aldéhyde par coupure  $\beta$  d'un radical alcoyle d'après Iring [71].

Néanmoins, selon ces mêmes auteurs, les aldéhydes réagiraient très vite à 130°C et 170°C avec l'oxygène pour former d'autres espèces carbonyles [71].

L'oxydation des aldéhydes mènerait majoritairement à la formation d'acides carboxyliques selon le mécanisme suivant (Figure I.15) [70] :

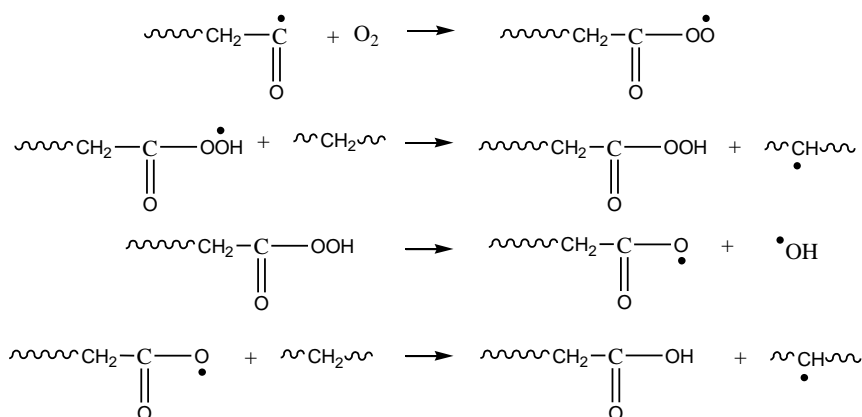


Figure I.15: Mécanisme de formation des acides carboxyliques à partir des aldéhydes d'après Adams [70].

Plusieurs travaux sur la thermo-oxydation du PE ont également montré la formation d'alcools par arrachement d'hydrogène par un radical alcoxyle [30,72,73,74].

Enfin, certains auteurs comme Delor [75] et Mallégol [76] ont émis l'hypothèse que la décomposition des hydroperoxydes pouvait engendrer la formation de cétones, selon le mécanisme suivant (Figure I.16) :

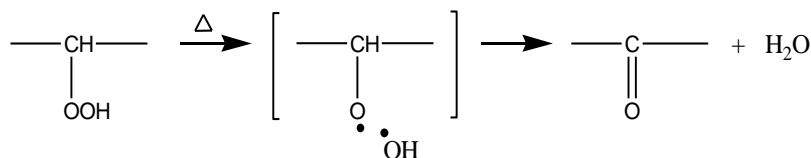


Figure I.16: Mécanisme de formation de cétones par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes [75].

Par conséquent, un second mécanisme de formation des cétones serait à prendre en compte dans l'étape d'amorçage comme décrit sur la Figure I.17:

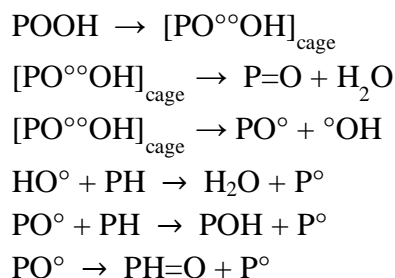


Figure I.17: Schéma général de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes [75].

Ce mécanisme supplémentaire permet d'expliquer pourquoi les cétones sont les composés majoritaires de la thermo-oxydation du PE pur. De plus, ces auteurs ont conclu que la décomposition des hydroperoxydes était responsable de l'auto-accélération de l'oxydation du PE au terme de la période d'induction.

### 3.2.2 Etape de propagation

La propagation est une réaction en chaîne en deux étapes. Au cours de la première étape ( $k_2$ ), le radical alkyle ( $\text{P}^{\circ}$ ) réagit très rapidement avec l'oxygène de l'air pour former un radical peroxy selon la réaction suivante :



Dans la deuxième réaction ( $k_3$ ), un hydrogène labile de la chaîne polymère (PH) est arraché beaucoup plus lentement par un radical peroxy ( $\text{POO}^{\circ}$ ), entraînant la formation d'un nouveau radical alkyle ( $\text{P}^{\circ}$ ) et d'un hydroperoxyde:

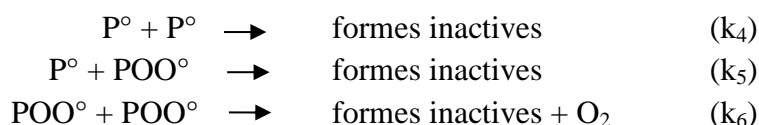




D'après la littérature, il est reconnu que la première étape est très rapide et est peu influencée par la température et la structure du polymère. La constante de vitesse  $k_2$  associée à cette réaction est de l'ordre de  $10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et son énergie d'activation est donc très faible ( $E_2=0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [74]. La deuxième réaction est quant à elle beaucoup plus lente car la cinétique d'arrachement d'hydrogène est gouvernée par l'énergie de dissociation de la liaison C-H qui est de l'ordre de  $390 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . D'après Korcek, la constante vitesse de réaction  $k_3$  est de  $3.10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  avec une énergie d'activation de  $73 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [77].

### 3.2.3 Etape de terminaison

Enfin selon Bolland et Gee [62,63], l'étape de terminaison serait constituée des trois étapes suivantes pour un polymère non stabilisé :



Selon Hoekstra *et al.* [42], les réactions de terminaison (4), (5) et (6) seraient prédominantes les unes sur les autres dans l'épaisseur d'un échantillon, comme le montre la Figure I.18.

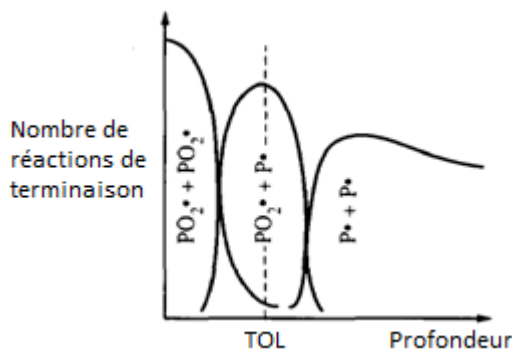


Figure I.18: Prédominance relative des réactions de terminaison dans l'épaisseur d'un échantillon. TOL est l'épaisseur de la couche oxydée [42].

Hoekstra *et al.* ont évalué par spectroscopie UV les profils de concentration en carbonyles dans des films de PEHD de différentes épaisseurs exposés jusqu'à 56 jours à des rayonnements UV dans l'air à  $38^\circ\text{C}$ . Les résultats ont montré que les films d'une épaisseur de  $620 \mu\text{m}$  présentent un profil d'oxydation dès 42 jours de vieillissement, tandis que les films de  $200 \mu\text{m}$  d'épaisseur n'ont révélé aucun profil pendant toute la durée d'exposition. Il a été conclu que ces derniers sont oxydés de manière homogène. Les profils d'oxydation des films de  $620 \mu\text{m}$  révèlent une concentration en carbonyles plus élevée en surface qu'au cœur de l'échantillon.

Selon ces mêmes auteurs, un profil d'oxydation apparaît lorsque la diffusion d'oxygène est plus faible que sa consommation par la réaction d'oxydation. Ainsi, l'épaisseur de l'échantillon et le coefficient de diffusion d'oxygène sont des paramètres clés de la cinétique d'oxydation [42].

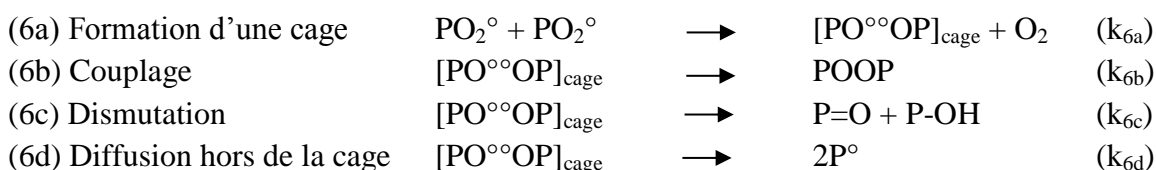
Pour résumer, un profil d'oxydation n'est constaté que lorsque l'épaisseur  $L$  de l'échantillon est supérieur à une valeur critique ( $L_c$ ), telle que :

- si  $L < L_c$ , l'oxydation est homogène dans l'échantillon quelle que soit son épaisseur.
- si  $L > L_c$ , l'oxydation est hétérogène, elle est restreinte dans une couche superficielle de l'échantillon et une structure « cœur-peau » apparaît. Avec le temps, le front d'oxydation va se propager vers le cœur de l'échantillon.

Hoekstra *et al.* ont évalué une épaisseur critique de 200 $\mu$ m pour des films de PE [42].

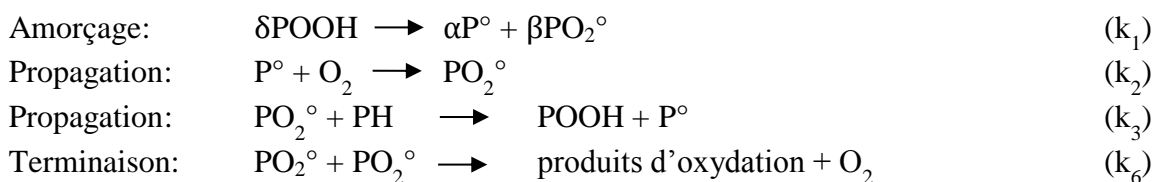
D'après les études menées par Gisjman et Sampers sur le PE, en excès d'oxygène les radicaux alkyles ( $P^\circ$ ) réagiraient très rapidement avec l'oxygène [78]. De ce fait, selon Decker *et al.*, la terminaison entre deux radicaux peroxyes serait prédominante [79]. Le schéma mécanistique standard proposé par Khélidj *et al.* révèle que la recombinaison bimoléculaire des radicaux peroxyes  $POO^\circ$  n'est pas totale. En effet, dans le cas du PE, une part non négligeable (environ 40% à 45°C) des radicaux alcoxyes  $PO^\circ$  s'échapperaient de la cage par diffusion pour éviter la terminaison et ainsi, amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation [32].

Ainsi, selon ces derniers auteurs, la recombinaison de deux radicaux peroxyes devrait être réécrite:



On peut noter que, d'après la réaction de dismutation de Russel, la terminaison de radicaux alcoxyes conduit à la formation de cétones et d'alcools.

Pour conclure, le schéma standard actuel de la thermo-oxydation du PE en excès d'oxygène serait composé dans sa forme la plus simple de seulement quatre actes élémentaires [20,28,30,74,80] :



De ce schéma mécanistique d'oxydation, un modèle cinétique constitué de 4 équations différentielles non linéaires peut être dérivé:

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = \alpha k_1 [POOH]^\delta - k_2 [P^\circ][O_2] + k_3 [PH][PO_2^\circ]$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = \beta k_1 [POOH]^\delta + k_2 [P^\circ][O_2] - k_3 [PH][PO_2^\circ] - 2k_6 [PO_2^\circ]^2$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -\delta k_1 [POOH]^\delta + k_3 [PH][PO_2^\circ]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 [P^\circ][O_2] + k_6 [PO_2^\circ]^2$$

D'après Colin *et al.*, la résolution de ce système d'équations permettrait de simuler correctement les courbes cinétiques d'absorption d'oxygène du PE pur entre 90°C et 200°C quelle que soit la pression partielle d'oxygène [68].

D'après cette même étude, Colin *et al.* ont suivi l'évolution de la quantité d'oxygène absorbée et ont mis en évidence l'existence d'une période d'induction ( $t_i$ ) pendant laquelle la vitesse d'oxydation reste très faible. Puis, lorsque la concentration en hydroperoxydes atteint une valeur maximale, l'oxydation s'auto-accélère pour atteindre un état stationnaire défini par une vitesse d'oxydation maximale ( $r_s$ ), comme le montre la Figure I.19 [68].

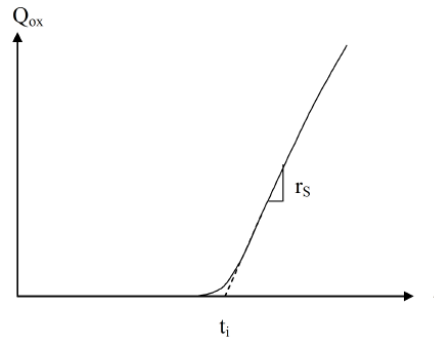


Figure I.19: Allure générale des courbes cinétiques d'absorption d'oxygène par les polyoléfines.

$t_i$  = durée de la période d'induction.  $r_s$  = vitesse maximale en régime stationnaire [68].

Cependant, à plus basse température ( $T < 80^\circ\text{C}$ ), ce modèle ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante des courbes cinétiques d'absorption d'oxygène : il surestime  $t_i$  et sous-estime  $r_s$ . La diffusion hors de la cage des radicaux alcoxydes ( $k_{6d}$ ) n'est alors plus négligeable [68]. Il faut donc compléter le modèle cinétique par une cinquième équation différentielle non linéaire relative aux radicaux alcoxydes dans la cage.

La suite de ce chapitre va maintenant être consacrée à l'étude des modifications de structure induites par l'ensemble de ces réactions de thermo-oxydation du PE aux échelles moléculaire, macromoléculaire, microstructurale et macroscopique locale et globale.

## 4. Conséquences du vieillissement thermo-oxydatif

### 4.1 A l'échelle moléculaire

#### 4.1.1 Les différents produits d'oxydation

Comme exposé précédemment, la décomposition des hydroperoxydes, principaux amorceurs de la thermo-oxydation, engendre la formation de différents produits d'oxydation, tels que les alcools, les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques mais aussi les esters et les lactones, comme mis en évidence par Gadette *et al.* par spectroscopie IR (Figure I.20)[81].

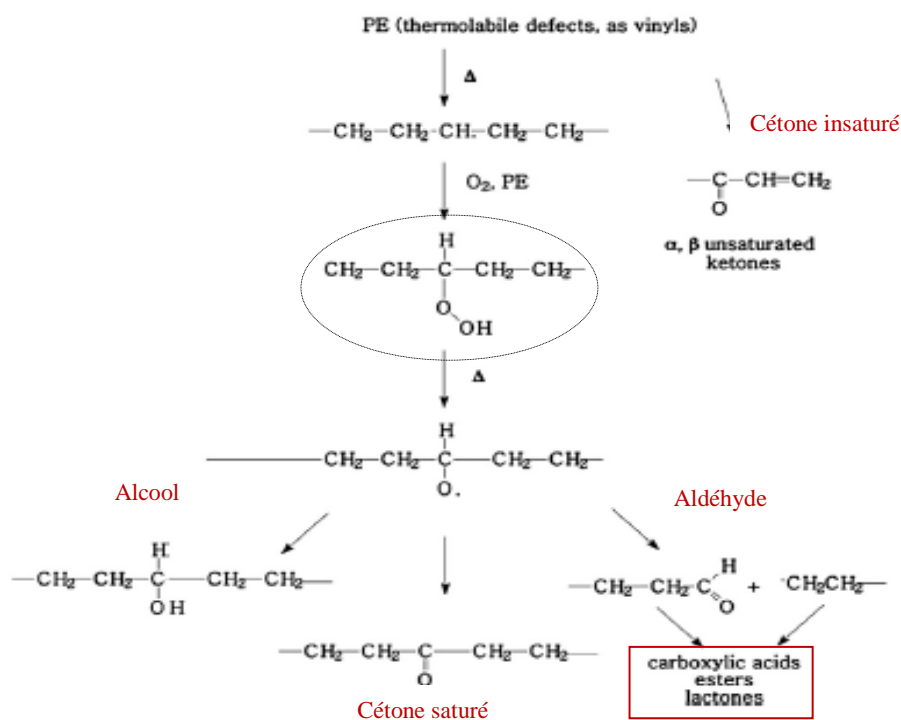
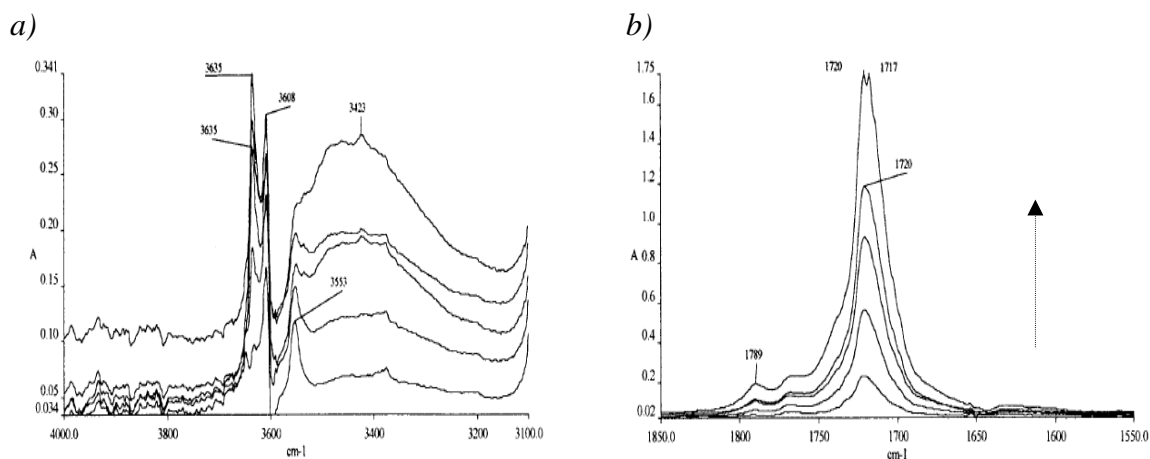


Figure I.20: Mécanisme simplifié de thermo-oxydation du PE [81].

Des analyses par IRTF menées par Gugumus ont montré que la thermo-oxydation conduit à la formation de massifs centrés à  $3500\text{ cm}^{-1}$  et  $1715\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres IR du PEHD, comme présenté sur les Figures I.21 a et b [82]. Ces massifs ont été attribués respectivement aux groupes hydroxyles (OH) et carbonyles (CO). L'augmentation de la concentration de ces deux produits d'oxydation avec la durée d'exposition a été déterminée à l'aide de la loi de Beer-Lambert. Cependant ces massifs possèdent de nombreux épaulements, qui ont été attribués à une superposition des bandes d'absorption IR de plusieurs sous-espèces.



Figures I.21: Formation des massifs des groupes hydroxyles (a) et carbonyles (b) après 30, 60, 90, 120 et 150 min de vieillissement dans l'air à 150°C d'une plaque de PEHD de 1 mm d'épaisseur [82].

Intéressons-nous à présent aux sous-produits d'oxydation du PE, et plus spécifiquement aux hydroperoxydes. En effet, ces produits de propagation jouent un rôle cinétique clé puisqu'ils sont également les principaux amorceurs de la thermo-oxydation.

#### 4.1.1.1 Formation des hydroperoxydes

Gugumus [82] a attribué les différents épaulements visibles sur le massif des hydroxyles des spectres IR du PE (figure I.21a) aux:

- hydroperoxydes libres à 3633 cm<sup>-1</sup>,
- hydroperoxydes associés à 3550 cm<sup>-1</sup>,
- alcools à 3387 cm<sup>-1</sup>.

Plutôt que de réaliser une déconvolution mathématique de ce massif pour doser les hydroperoxydes, différents auteurs ont préféré avoir recours à des méthodes analytiques [20,23,33,83,84] permettant d'isoler les hydroperoxydes des autres espèces hydroxyles. Parmi ces méthodes, on trouve :

- l'approche spectrochimique basée sur des traitements de dérivation chimique suivis d'analyses IRTF ou UV des produits de réaction avec SO<sub>2</sub>, NO ou Fe<sup>2+</sup> [20,84,85,86,87]
- l'approche thermodynamique basée sur la détermination de l'enthalpie de décomposition des hydroperoxydes par DSC modulée [88,89]
- l'approche chimique par iodométrie [82,90,91,92].

Comme mentionné dans la littérature, il apparaît que ces différentes méthodes de dosage présentent des avantages et des inconvénients. Leur réussite repose sur les hypothèses suivantes :

- une bonne réactivité du gaz vis-à-vis des hydroperoxydes uniquement [83,86]
- une diffusion du gaz en surface mais aussi au cœur de l'échantillon [90,93]

- une stabilité thermique dans le temps des produits intermédiaires formés pour pouvoir les doser [84]
- une réaction totale entre le réactif et les hydroperoxydes [85].

Jacobson [84] a déterminé la distribution spatiale des hydroperoxydes dans des films de PE de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, vieillis par irradiation gamma dans l'air à 95°C, par dérivation chimique avec le dioxyde de soufre en excès ( $\text{SO}_2$ ). Les résultats IRTF après traitement  $\text{SO}_2$  ont montré l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 920, 1040, 1195  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux espèces hydrosulfates. Rappelons que la réduction des hydroperoxydes en hydrosulfates par dioxyde de soufre se fait selon la réaction suivante (Figure I.22) :

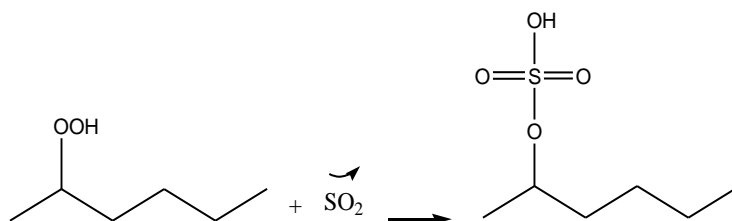


Figure I.22: Mécanisme de formation des hydrosulfates par réduction des hydroperoxydes par le dioxyde de soufre [84].

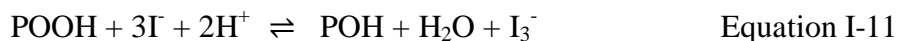
Cependant, selon Jacobson, les hydrosulfates formés ne seraient pas thermiquement stables, ce qui empêcherait d'obtenir des concentrations fiables en hydroperoxydes. En effet, sous l'effet de la chaleur, ces espèces se décomposeraient en acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et une chaîne macromoléculaire insaturée. Toutefois, cette méthode servirait, selon ces mêmes auteurs, d'indicateur semi-quantitatif de la distribution en hydroperoxydes en raison de différences de coloration des films après traitement.

A titre de comparaison, Henman *et al.* ont montré que les hydrosulfates issus de la réaction entre les hydroperoxydes du PE et le dioxyde de soufre avaient des bandes d'absorption IR à 1160  $\text{cm}^{-1}$ , 1040  $\text{cm}^{-1}$  et 580  $\text{cm}^{-1}$ . Ils ont déterminé la concentration en hydroperoxydes grâce à la loi de Beer-Lambert [85]. On peut noter qu'une seule bande d'absorption commune a été trouvée avec Jacobson, celle à 1040  $\text{cm}^{-1}$ .

Carlsson *et al.* ont quant à eux affirmé que la quantification des hydroperoxydes par traitement  $\text{SO}_2$  n'était pas fiable, car cette méthode dépendrait de la stœchiométrie de la réaction entre  $\text{SO}_2$  et les POOH et serait limitée par la faible diffusion du gaz  $\text{SO}_2$  à travers le film de PE [83]. Des analyses IRTF réalisées sur des films de PE de 120  $\mu\text{m}$  d'épaisseur oxydés sous rayonnements gamma dans l'air à 40°C, ont permis de mettre en évidence de nouvelles bandes d'absorption après traitement  $\text{SO}_2$  à 900, 1040 et 1195  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, ils ont observé un massif d'hydroxyles à 3400  $\text{cm}^{-1}$  trois fois plus important après traitement  $\text{SO}_2$ . Cette augmentation serait liée, d'après ces auteurs, à la fonction  $-\text{OH}$  des hydrosulfates formés [83]. Notons que ces résultats sont en accord avec ceux de Jacobson précédemment décrits.

Pour valider la fiabilité des dosages des hydroperoxydes par traitement  $\text{SO}_2$ , Carlson *et al.* ont déterminé la concentration en hydroperoxydes par iodométrie sur des films de PE et PP après traitement  $\text{SO}_2$ . Rappelons que la méthode par iodométrie, souvent détaillée dans la

littérature, est basée sur la réduction des hydroperoxydes par l'iodure de sodium dans un milieu acide selon la réaction suivante :



La concentration en hydroperoxydes est déduite de la concentration en ions triiodure  $\text{I}_3^-$ , lesquels sont dosés par spectroscopie UV.

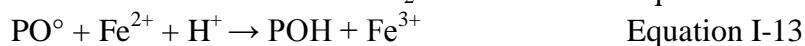
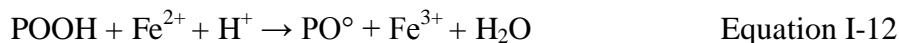
Ces auteurs ont mesuré de faibles concentrations en hydroperoxydes pour les temps de vieillissement courts et des intensités de rayonnements  $\gamma$  faibles. Par conséquent, la méthode de titration par traitement  $\text{SO}_2$  semble totale et donc fiable dans ces conditions de vieillissement. Cependant, pour des durées et des intensités de rayonnements  $\gamma$  plus importantes, la concentration déterminée augmenterait significativement, comme on peut le voir dans le Tableau I.2. Ces augmentations ont été expliquées par une faible pénétration du gaz  $\text{SO}_2$  dans l'épaisseur des films, ce qui tendrait à sous-estimer la concentration en hydroperoxydes [82].

Matériaux	Vieillissement	[POOH] (mol/L)
Polypropylène	50h à 60°C	0,15
	160h à 60°C	0,61
Polyéthylène	5 Mrad $\gamma$	0,013
	20 Mrad $\gamma$	0,042

Tableau I.2 : Concentration en hydroperoxydes mesurée par iodométrie après traitement  $\text{SO}_2$  de films minces de PE et PP [83].

Gardette *et al.* se sont intéressés aux avantages et aux limites des trois méthodes de titration des hydroperoxydes par traitement au dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), traitement aux ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et iodométrie [86].

La méthode de titration des hydroperoxydes par traitement aux ions ferreux est basée sur l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les hydroperoxydes, selon les deux réactions suivantes :



La concentration en hydroperoxydes est déduite à partir de la concentration des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , lesquels sont dosés par spectroscopie UV.

D'après Gardette *et al.* [86], la iodométrie est fiable uniquement pour la titration des hydroperoxydes thermiquement stables jusqu'à 80°C. La méthode de dérivation par les ions ferreux est d'après ces auteurs particulièrement bien adaptée pour la titration des hydroperoxydes instables, mais elle requiert la solubilisation complète du polymère. Enfin, ils ont estimé que la méthode de réduction des hydroperoxydes par le  $\text{SO}_2$  est très sensible et peut être facilement mise en œuvre, toutefois des réactions secondaires compliquant la titration ont été relevées dans le cas des polyamides.

De plus, il est important de noter qu'une différence de traitement des résultats expérimentaux existe entre Henman et Gardette [85,86]. Ce dernier utilise la diminution de

l'absorbance de la bande IR des espèces hydroxyles ( $3500\text{cm}^{-1}$ ), en émettant l'hypothèse que sa diminution correspond aux hydroperoxydes réduits en hydrosulfates. En revanche, Henman préconise d'utiliser les bandes d'absorption des hydrosulfates pour calculer la concentration en hydroperoxydes grâce à la loi de Beer-Lambert.

Carlsson *et al.* ont également comparé les méthodes de titration des hydroperoxydes par traitement aux ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et par iodométrie sur des films de PEBD linéaire de  $150\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur vieilliss sous rayonnements gamma dans l'air à  $40^\circ\text{C}$  [83].

Les résultats de dosage des hydroperoxydes ont révélé que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne permettent de titrer que  $1/10^{\text{ième}}$  des hydroperoxydes détectés par iodométrie (Tableau I.3). Ils ont attribué cette différence à la faible pénétration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans les films de PE. Ils en ont déduit que la méthode de dosage par traitement par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  n'était fiable que si les échantillons étaient complètement dissous avant analyse [83]. Ils indiquent également que des faibles concentrations d'hydroperoxydes ont été obtenues avec cette méthode pour des PE oxydés thermiquement. Ils ont noté qu'après seulement 3h d'exposition aux rayonnements gamma dans l'air à  $40^\circ\text{C}$ , une forte réticulation des films était observée. Ils en ont donc déduit que cette réticulation pouvait être responsable de la faible diffusion des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans les films de PE et de ce fait, entraînait une sous-estimation de la concentration en hydroperoxydes [83].

Durée de la photo-oxydation (h)	[POOH] ( $\times 10^3$ mol/L)	
	$\text{I}_3^-$	$\text{Fe}^{2+}$
0	< 1	0,3
3	75,6	5,5
5	130	8,1
10	146	6,8

Tableau I.3: Concentrations en hydroperoxydes déterminées par iodométrie ( $\text{I}_3^-$ ) et par traitement aux ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) après différentes durées de vieillissement aux rayonnements UV dans l'air de films de PEBD linéaire de  $150\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur [83].

Un troisième type de méthode de titration des hydroperoxydes, basée sur une approche thermodynamique, est présentée dans la littérature. Cette méthode utilise la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), plus précisément l'enthalpie de l'exotherme du flux irréversible centré vers  $150^\circ\text{C}$  dans le cas du PE. Cette enthalpie serait proportionnelle aux nombres de liaisons rompues lors de la décomposition des hydroperoxydes [88,89].

Richaud *et al.* ont comparé les méthodes de titration des hydroperoxydes par analyse thermique (DSC) et par iodométrie pour des films de PP pur et stabilisés de  $70\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, soumis à un vieillissement thermo-oxydatif à  $80^\circ\text{C}$  sous 5 MPa d'oxygène [88]. Richaud préconise d'utiliser la DSC modulée (MDSC) afin de séparer les flux réversible et irréversible lorsque la décomposition des hydroperoxydes se superpose avec la fusion des lamelles cristallines du matériau étudié. Une énergie de rupture de liaison O-O de  $340\text{ kJ.mol}^{-1}$  a été utilisée pour calculer la concentration des hydroperoxydes. D'après la Figure I.23, les valeurs trouvées par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur. Ils en ont déduit que la MDSC pouvait être utilisée de façon quantitative pour déterminer la concentration des



hydroperoxydes. D'après ces auteurs, cette méthode est aussi sensible que la iodométrie, mais présente l'avantage d'être plus rapide et plus simple à mettre en œuvre [88].

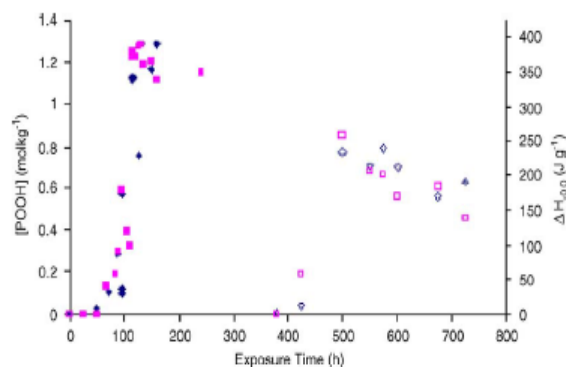
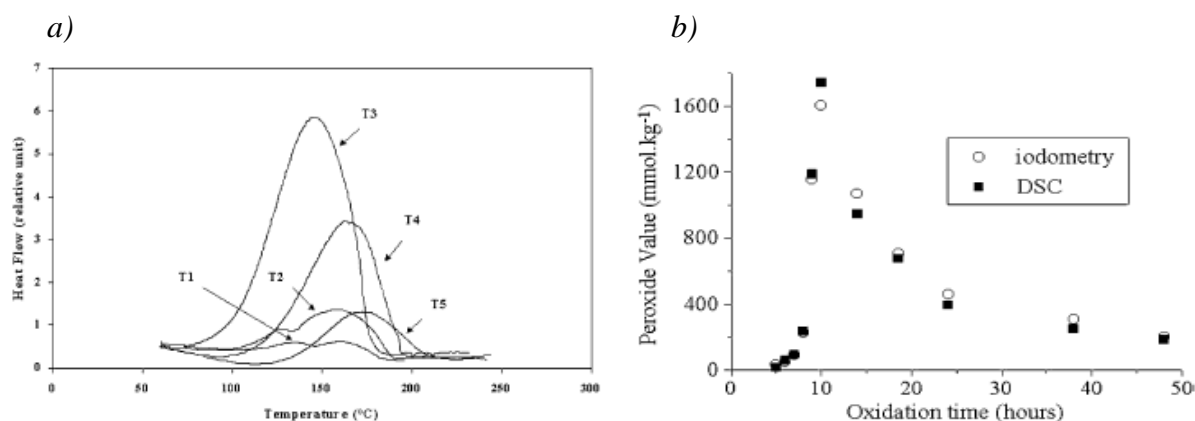


Figure I.23: Comparaison des résultats de titration par iodométrie et MDSC pour des films de PP pur (♦ iodométrie, ■ MDSC) et stabilisés (◇ iodométrie, □ MDSC) vieillies à 80°C sous une pression de 5MPa d'oxygène [88].

Mallégol *et al.* ont également comparé les méthodes de titration par analyse thermique et par iodométrie des hydroperoxydes sur des résines alkyles. Il est important de noter que ces résines contiennent des doubles liaisons [89]. Les thermogrammes obtenus par DSC ont révélé une importante modification des propriétés thermiques du matériau au cours de son oxydation. L'enthalpie correspondant à la décomposition des hydroperoxydes augmenterait jusqu'à un certain temps d'exposition (9h à 80°C dans l'air) puis diminuerait, comme présenté sur la Figure I.24a. La concentration en hydroperoxydes a été calculée à partir des enthalpies mesurées en prenant une énergie de rupture de la liaison O-O de 320 kJ.mol<sup>-1</sup>. Pendant les dosages par iodométrie, ils ont observé la formation d'un gel insoluble attestant de la réticulation des résines étudiées, qu'ils ont attribuée à l'addition de radicaux libres sur les doubles liaisons.

La Figure I.24b représente l'évolution de la concentration en hydroperoxydes déterminée par DSC et par iodométrie. Les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont similaires, ce qui a permis aux auteurs de valider la fiabilité de ces deux méthodes.



Figures I.24: a) Thermogrammes du flux de chaleur lié à la décomposition des hydroperoxydes après (T1) 6h, (T2) 8h, (T3) 9h, (T4) 18h et (T5) 38h de vieillissement à 80°C dans l'air d'une huile de lin.

*b) Concentration en hydroperoxydes obtenues par iodométrie et par DSC [89].*

Pour résumer, d'après Carlsson *et al.* [83], Gardette *et al.* [86], mais aussi Richaud *et al.* [88], Mallécol *et al.* [89] et Lacoste *et al.* [90], la méthode « traditionnelle » de iodométrie semble être très fiable de par sa précision et sa reproductibilité pour la titration des hydroperoxydes.

Cependant, certains auteurs ont signalé que cette méthode pouvait surestimer la concentration des hydroperoxydes dans le cas d'échantillons réticulés. Cet effet a d'abord été mis en évidence par Tutorskii en 1976 [91]. En étudiant l'interaction du polybutadiène avec les ions iodures, cet auteur a observé que l'iode réagissait avec les doubles liaisons selon le mécanisme présenté sur la Figure I.25 :

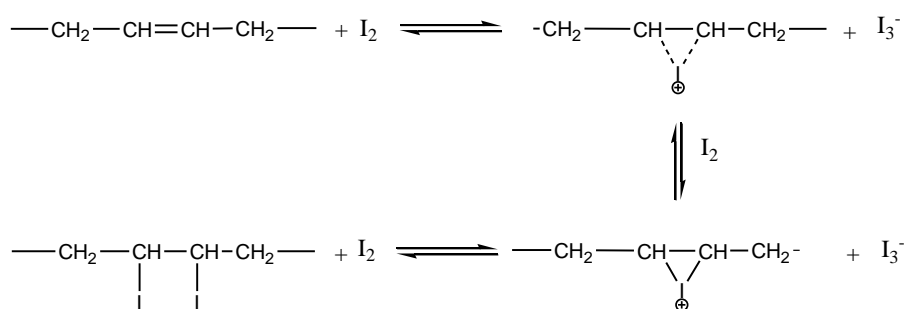


Figure I.25: Réaction de  $I_2$  avec une double liaison [91].

Delor *et al.* ont également étudié le rôle des hydroperoxydes dans la thermo-oxydation des EPDM (éthylène-propylène-diène monomère). Ils affirment que les vapeurs d'iode peuvent réagir avec des groupements insaturés tels que des doubles liaisons [75].

Enfin, Srivastava *et al.* ont étudié la dégradation thermo-oxydative des PE et PEHD à 55, 70, 85 et 100°C dans l'air jusqu'à 600h d'exposition [94]. Les analyses IRTF ont révélé l'apparition de deux bandes d'absorption à 1640 cm<sup>-1</sup> et 950 cm<sup>-1</sup> attribuées aux doubles liaisons. Cette évolution est corroborée par une augmentation de la fraction de gel au cours du temps de vieillissement après une période d'induction. Ces évolutions chimiques pourraient donc avoir une influence sur la titration des hydroperoxydes par iodométrie et remettre en cause la fiabilité de cette méthode.

Pour conclure, nous venons de voir que la fiabilité, le mode de traitement et le protocole expérimental des différentes méthodes de titration des hydroperoxydes demeurent toujours sujets à controverse.

A présent, intéressons-nous à un autre type de sous-produits : les espèces carbonyles.

#### 4.1.1.2 Les différentes espèces carbonylées

Les principaux épaulements visibles sur le massif des carbonyles à  $1715\text{ cm}^{-1}$ , vus précédemment (Figure I.24b), ont été attribués dans la littérature [90,93,95,96,97] aux :

- $\gamma$  lactones à  $1781\text{ cm}^{-1}$
- aldéhydes à  $1736\text{ cm}^{-1}$
- cétones saturées à  $1718\text{ cm}^{-1}$
- cétones insaturées à  $1700\text{ cm}^{-1}$
- acides saturés à  $1712\text{ cm}^{-1}$
- acides insaturés à  $1696\text{ cm}^{-1}$
- esters à  $1746\text{ cm}^{-1}$

Afin d'isoler ces différentes espèces carbonyles et de les quantifier, différents traitements de dérivation chimique par un réactif gazeux, à base d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) ou de tétrafluorure de soufre ( $\text{SF}_4$ ), sont exposés dans la littérature. Ces traitements associés à une analyse spectroscopique et une déconvolution mathématique du massif des carbonyles permettent l'identification des produits issus de la dégradation [95].

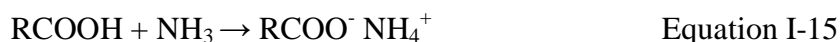
Le traitement à base de  $\text{SF}_4$  est utilisé pour mettre en évidence les acides carboxyliques. Ces derniers sont transformés en fluorures d'acide selon la réaction suivante [98] :



Ce traitement déplace la bande d'absorption IR des acides carboxyliques saturés de  $1712\text{ cm}^{-1}$  à  $1840\text{ cm}^{-1}$  et celles des acides et insaturés de  $1696\text{ cm}^{-1}$  à  $1810\text{ cm}^{-1}$ .

Le traitement à base d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) permet de [33] :

- réduire les acides carboxyliques en carboxylates d'ammonium ce qui déplace leur bande d'absorption IR de  $1712/1696\text{ cm}^{-1}$  vers  $1550\text{ cm}^{-1}$  selon la réaction suivante :



- et de transformer les esters en amides primaires, ce qui déplace leur bande d'absorption IR de  $1746\text{ cm}^{-1}$  vers  $1680\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$  selon la réaction suivante :



De manière générale, Pilichowski *et al.* affirment que ces traitements présenteraient un intérêt non négligeable sur le plan analytique et seraient très efficaces pour des échantillons de l'ordre de  $100\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur [93].

De plus, aucune différence notable sur le mode opératoire de ces traitements et l'interprétation des résultats n'a été identifiée dans la littérature.

D'après Ollier-Dureault *et al.*, les résultats obtenus par les traitements  $\text{SF}_4$  et  $\text{NH}_3$  sur une résine époxy-anhydride photo-oxydée dans l'air à  $60^\circ\text{C}$  [99] seraient similaires. Selon Delor *et al.* [75] et Maillot *et al.* [100], le traitement  $\text{SF}_4$  permettrait de confirmer les résultats

obtenus avec  $\text{NH}_3$  sur la formation de deux types d'acides saturés et insaturés pendant le vieillissement thermo-oxydatif d'un EPDM.

Chambon a quant à lui comparé les traitements par  $\text{NH}_3$  et  $\text{SF}_4$  sur des échantillons de MDMO-PPV (*Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-Phenylenevinylene]*) de 160 nm d'épaisseur thermo-oxydés dans l'air pendant 448h à 100°C [98]. Dans le cas des échantillons traités par  $\text{NH}_3$ , il a observé une faible diminution des bandes d'absorption IR des produits carbonyles, mais aucune formation de composés de réaction. Il en a déduit que ce traitement n'était pas concluant. L'analyse des échantillons traités par  $\text{SF}_4$  a mis en évidence une diminution de la bande à 1735  $\text{cm}^{-1}$  des carbonyles et l'apparition de deux bandes à 1842 et 1811  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux fluorures d'acide. Ceci indiquerait qu'une faible quantité d'acides carboxyliques serait formée au cours de la thermo-oxydation. Il apparaît donc ici que la méthode de titration par  $\text{SF}_4$  serait plus sensible que celle par  $\text{NH}_3$  [98].

Salvaggio a également déterminé la concentration de différents produits carbonyles [96] par déconvolution mathématique du massif des carbonyles. La Figure I.26 présente l'évolution à 160°C dans l'air de la concentration des cétones, des aldéhydes, des acides carboxyliques, des esters, ainsi que des lactones et des céto-acides au cours du temps d'exposition pour un film de PEBD de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les auteurs ont montré que les cétones sont les espèces majoritaires de la thermo-oxydation du PEBD. Ils ont également mis en évidence, pour toutes les espèces, un temps d'induction pendant lequel la concentration est quasi-nulle, puis une accélération soudaine de leur vitesse de formation. Ce temps d'induction semble être identique pour toutes les espèces carbonyles [96].

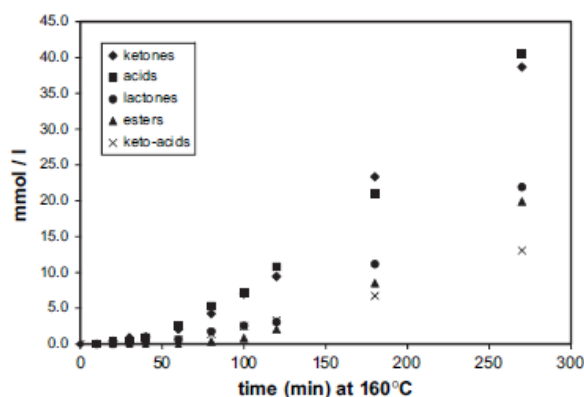


Figure I.26: Evolution de la concentration des différents produits carbonyles au cours du vieillissement dans l'air à 160°C d'un film de PEBD de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [96].

Tireau *et al.* se sont également intéressés à la quantification des produits carbonyles formés pendant la thermo-oxydation du PE [33]. Un traitement de dérivation chimique par  $\text{NH}_3$  a été réalisé. La Figure I.27 décrit l'évolution de la concentration en cétones, aldéhydes et acides carboxyliques à 100°C dans l'air du PE au cours du temps. Comme précédemment, les cétones demeurent les espèces majoritaires de la thermo-oxydation du PE. De plus, un temps d'induction est également observé avant une soudaine accélération de la cinétique d'oxydation.

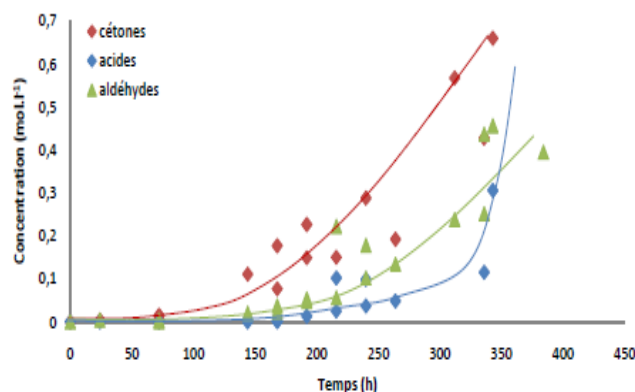


Figure I.27: Evolution de la concentration en acides, cétones et aldéhydes au cours du vieillissement à 100°C dans l'air de films de PE pur de 200-300 µm d'épaisseur [33].

Dans cette étude, Tireau *et al.* ont mis en évidence une relation linéaire entre les concentrations en cétones et en aldéhydes pour des températures de vieillissement comprises entre 100 et 120°C, comme décrit sur la Figure I.28 [33]. Par conséquent, les cétones et les aldéhydes se formeraient simultanément. Or d'après le modèle cinétique de thermo-oxydation du PE vu précédemment, les aldéhydes se formeraient par coupure  $\beta$  au cours de l'amorçage alors que les cétones se formeraient plutôt par dismutation de Russel lors de la terminaison. Par conséquent, l'hypothèse de Delor [75] et Mallégol [89], selon laquelle les cétones se formeraient également par décomposition des hydroperoxydes lors de l'amorçage serait vérifiée.

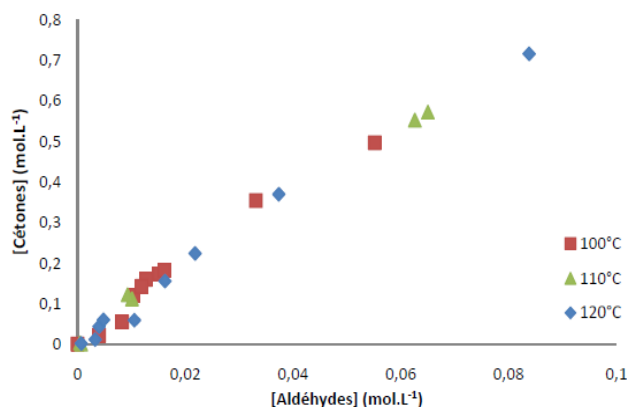
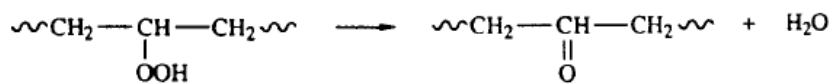
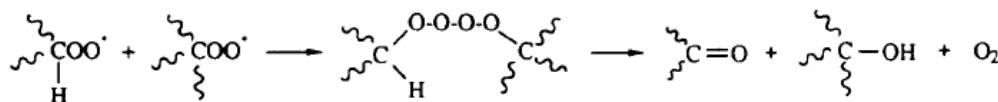


Figure I.28: Concentration en cétones en fonction de celle des aldéhydes dans le cas du vieillissement thermique du PEHD à 100, 110 et 120°C dans l'air [33].

Pour rappel, Delor *et al.* ont proposé deux mécanismes de formation des cétones pendant la thermo-oxydation des EPDM [75]. L'équation 17 décrit leur formation par décomposition des hydroperoxydes, donc lors de l'amorçage. En revanche, l'équation 18 décrit leur formation par dismutation de Russel, donc lors de la terminaison.



Equation I-17



Equation I-18

Nous venons de voir les conséquences du vieillissement thermo-oxydatif à l'échelle moléculaire, avec les différents produits d'oxydation issus des coupures de chaînes. Cependant, aucun produit issu de la réticulation, autrement dit des doubles liaisons, tels que les dialkyle peroxydes (CO-OC), les époxydes (C-O-C) et les dialkyles (C-C), n'a été mis en évidence. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces molécules sont difficilement identifiables par IRTF [32]. Par conséquent, il est nécessaire de s'intéresser aux conséquences de la thermo-oxydation à l'échelle macromoléculaire afin de vérifier la formation ou non de ces produits de réticulation lors du vieillissement thermo-oxydatif du PE.

## 4.2 A l'échelle macromoléculaire

Les conséquences du vieillissement thermo-oxydatif du PE à l'échelle macromoléculaire sont toujours sujettes à controverse. En effet, deux évolutions macromoléculaires sont présentées dans la littérature : les coupures de chaînes et la réticulation. Les coupures sont responsables d'une diminution de la masse moléculaire et de la viscosité [101]. En revanche, le processus de réticulation conduit à une augmentation de la masse moléculaire et de la viscosité du matériau [23].

Une compilation des données de la littérature a été effectuée afin de mieux comprendre ces mécanismes.

### 4.2.1 Coupures de chaînes

Iring *et al.* se sont intéressés à la thermo-oxydation à 130, 140, 150 et 160°C dans l'air de films de PEBD de 25µm d'épaisseur [71]. La Figure I.29 présente l'évolution du nombre de coupures de chaînes au cours du temps à ces différentes températures. Les résultats montrent que les coupures de chaînes sont d'autant plus nombreuses que la température de vieillissement est élevée [71].

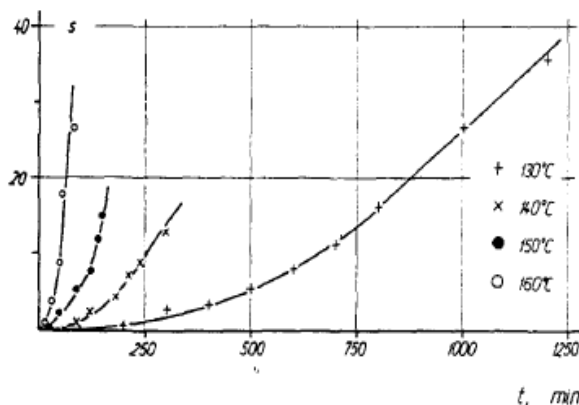


Figure I.29: Cinétique de coupures de chaînes à 130, 140, 150 et 160°C dans l'air pour le PE [71].

Ces auteurs ont également étudié l'évolution du nombre de coupures de chaînes en fonction de la quantité d'oxygène consommée par mole de motif monomère (Cf. Figure I.30). Ils ont observé une corrélation entre ces deux paramètres pour les quatre températures étudiées. La partie non linéaire de la droite correspondrait à la période d'induction des courbes cinétiques de coupures de chaînes. Ainsi, la relation linéaire entre ces deux grandeurs ne serait vérifiée qu'au terme de la période d'induction, c'est-à-dire après un taux de conversion de 40 mmole/mole de motif monomère. La pente de cette droite indique une consommation d'environ 3,57 moles d'oxygène par coupure de chaînes [71].

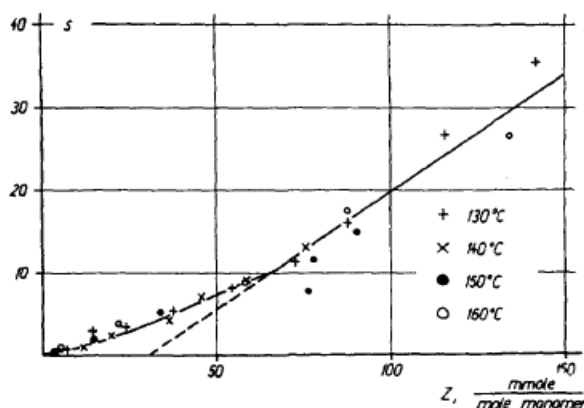
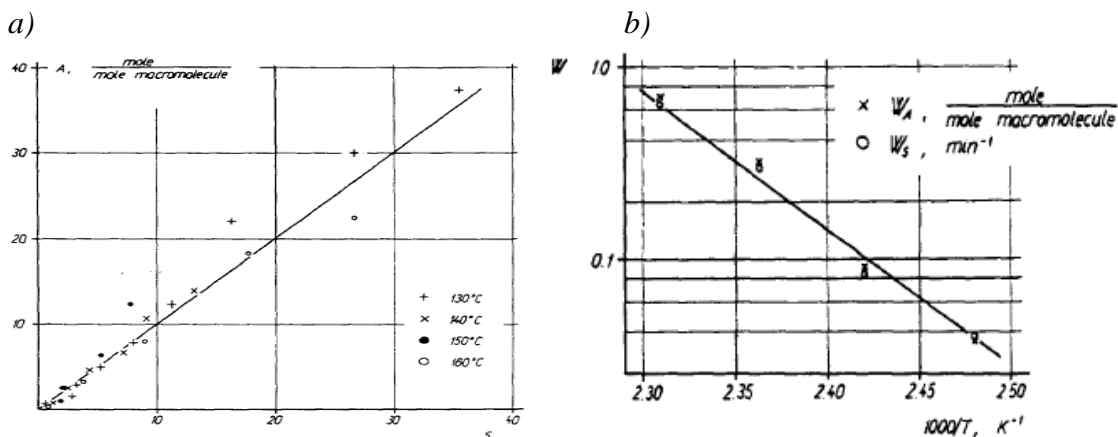


Figure I.30: Nombre de coupures de chaînes en fonction du nombre de moles d'oxygène consommées par mole de motif monomère au cours du vieillissement thermique du PE entre 130 et 160°C dans l'air [71].

Pour mieux comprendre les mécanismes à l'origine des coupures de chaînes, ils ont tracé l'évolution de la quantité d'acides formés par mole de macromolécule en fonction du nombre de coupures de chaînes (Figure I.31). Ils ont ainsi mis en évidence une relation linéaire entre ces deux grandeurs. Ils en ont conclu que les coupures de chaînes apparaîtraient au même moment que les acides. Rappelons que, d'après le schéma mécanistique, les coupures de chaînes conduisent à la formation d'aldéhydes dans l'étape d'amorçage par décomposition des hydroperoxydes. Par conséquent, l'oxydation des aldéhydes en acides serait très rapide et consommerait la quasi-totalité des aldéhydes. L'énergie d'activation de la formation des acides et des coupures de chaînes serait de l'ordre de 33,5 kcal/mole (Figure I.31b) [71].



Figures I.31: a) Concentration en acides en fonction du nombre de coupures de chaînes au cours du vieillissement thermique du PE entre 130 et 160°C dans l'air.  
b) Droite d'Arrhenius de la vitesse de formation des acides ( $A$ ) et des coupures de chaînes ( $S$ ) [71].

Selon certains auteurs des phénomènes de réticulation peuvent également se produire simultanément aux coupures de chaînes.

#### 4.2.2 Compétition entre coupures de chaînes et réticulation

Srivastava *et al.* ont étudié la dégradation thermo-oxydative de films constitués d'un mélange PEHD/PEBD vieillis à 55, 70, 85 et 100°C pendant 750h dans l'air par viscosimétrie en solution [94].

Ils ont constaté que la masse molaire moyenne viscosimétrique  $M_v$  diminuait très légèrement au début de l'oxydation tandis que, pour des temps prolongés, la diminution était plus importante (Figure I.32). En effet,  $M_v$  demeure constante jusqu'à 450 h à 55°C et 300 h à 70°C dans l'air, puis diminue ensuite. Pour les vieillissements à plus haute température, en particulier à 85 et 100°C, une chute de  $M_v$  est observée dès le début de l'exposition, mais s'accélère au cours du temps. La faible diminution de  $M_v$ , au début du vieillissement, serait due, selon ces auteurs, à une faible concentration en coupures de chaînes, ainsi qu'à la formation de longues chaînes stables qui résulteraient de la recombinaison bimoléculaire de radicaux libres associée au phénomène de réticulation. Pour des temps d'exposition plus longs, la forte diminution de  $M_v$  serait quant à elle liée à une importante oxydation de ces longues chaînes générant des hydroperoxydes sur des sites oxydables. Ainsi au temps plus longs, cette importante diminution de  $M_v$  résulterait d'un grand nombre de coupures de chaînes par coupure  $\beta$  des radicaux alcoyles ( $PO^\circ$ ).

Pour confirmer cette interprétation, Srivastava *et al.* ont suivi l'évolution de la résistance à la rupture en traction. Les résultats ont montré que la résistance à la rupture augmente de 21% à 85 et de 44% à 100°C dans l'air jusqu'à 150h de vieillissement, puis diminue jusqu'à 600h.

L'augmentation de la résistance à la rupture est attribuée à une réticulation de la phase amorphe par recombinaison bimoléculaire des radicaux alkyles. En revanche, la diminution de la résistance à la traction serait due à une prédominance des coupures de chaînes [94].



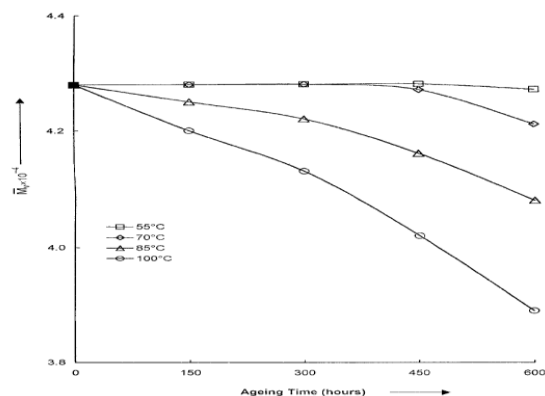


Figure I.32: Evolution de  $M_v$  au cours du vieillissement dans l'air à 55, 70, 85 et 100°C d'un mélange PEBD/PEHD [94].

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle un réseau de chaînes macromoléculaires se formerait par recombinaison des radicaux libres issus de la décomposition des hydroperoxydes, Srivastava *et al.* ont également mesuré la fraction de gel au cours du vieillissement du PE (Figure I.33). Ils ont observé une augmentation de la fraction de gel avec l'augmentation du temps et de la température d'exposition, ce qui atteste de l'existence d'un réseau insoluble lié au phénomène de réticulation [94].

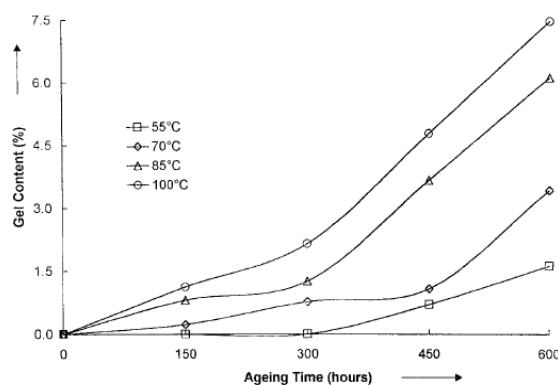


Figure I.33: Evolution de la fraction de gel (%) au cours du vieillissement dans l'air à 55, 70, 85 et 100°C d'un mélange PEBD/PEHD [94].

Weon [102] s'est également intéressé à la thermo-oxydation d'un tuyau de canalisation d'eau en PEBD linéaire stabilisé par deux antioxydants (l'octadecyl-3.5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydro-cinnamate et le tris (2.4-di-tert-butylphényl) phosphate).

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous azote après différents temps de vieillissement (jusqu'à 500h) à 100°C dans l'air. La Figure I.34 montre la perte de masse du PEBD entre 400 et 500°C suite à ces différentes expositions.

On observe qu'une augmentation du temps de vieillissement engendre une hausse de la température de décomposition du PEBD. Cette évolution serait due, d'après l'auteur, à la présence d'un processus de réticulation. Ainsi, une augmentation de la densité de réticulation aurait un impact non seulement sur les propriétés mécaniques mais aussi sur les propriétés

thermiques du PEBD, à savoir une diminution de son allongement à la rupture et une augmentation de sa stabilité thermique.

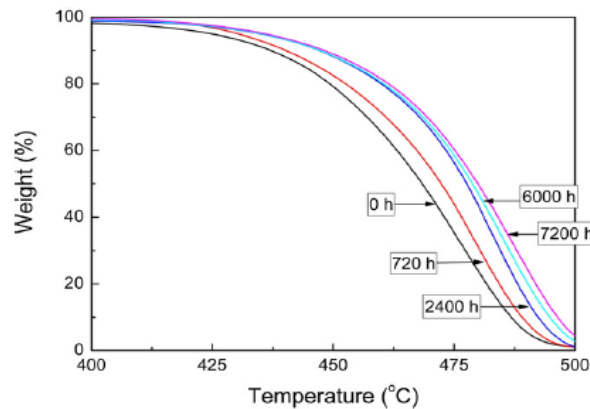


Figure I.34: Perte de masse sous azote entre 400 et 500°C du PEBD après différentes durées d'exposition à 100°C dans l'air [102].

Khabbaz *et al.* ont quant à eux constaté lors de la thermo-oxydation du PEBD stabilisé, une diminution de la masse moléculaire en poids ( $M_w$ ) et une augmentation de l'indice de polydispersité ( $I_p$ ) caractéristique de la distribution des masses molaires des différentes macromolécules. Ils en ont déduit que les coupures de chaînes prédominent largement mais qu'une réticulation secondaire intervient également [103].

De plus, Fayolle *et al.* [48] se sont intéressés aux coupures de chaînes induites par le vieillissement thermo-oxydatif du PEHD. Pour cela, ils ont analysé des films de PEHD d'une épaisseur de 70  $\mu\text{m}$  après vieillissement dans l'air à 80°C et 90°C. Des essais de rhéologie à l'état fondu leur ont permis de déterminer la distribution des masses moléculaires, les valeurs des masses moléculaires moyennes  $M_n$  et  $M_w$  et, grâce à la relation de Saïto, le nombre correspondant de coupures de chaînes (Figure I.35) [104].

Ils ont trouvé que  $M_n$  et  $M_w$  diminuaient au cours du temps de vieillissement en raison d'un processus prédominant de coupures de chaînes. Cependant, ils ont aussi observé une augmentation significative de l'indice de polydispersité ( $I_p$ ) indiquant la présence d'une réticulation secondaire. En effet, dans le cas d'un processus de coupures de chaînes « pur »,  $I_p$  devrait diminuer jusqu'à une valeur asymptotique de 2. Ainsi, un phénomène de réticulation secondaire se produirait en même temps que les coupures de chaînes [48].

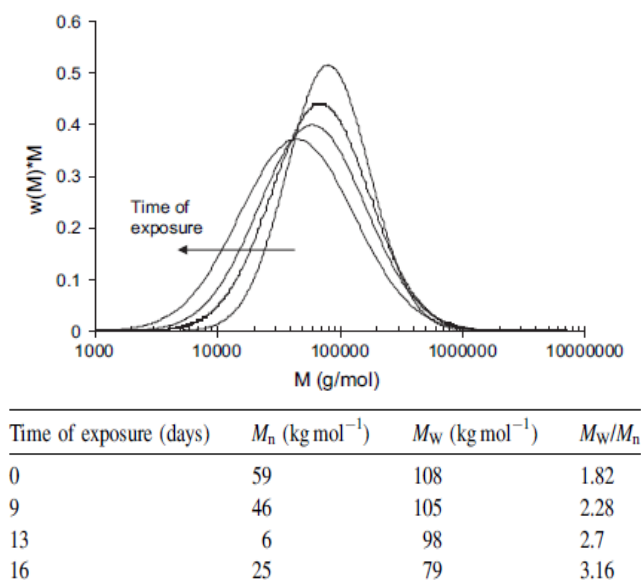


Figure I.35: Distribution des masses molaires déterminées par rhéologie à l'état fondu après plusieurs temps de vieillissement à 80°C dans l'air du PE et récapitulatif des valeurs des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ), ainsi que de l'indice de polydispersité. [48].

Ils en ont déduit l'évolution des concentrations en coupures de chaînes et en nœuds de réticulation (Cf. Figure 36). Ils ont observé que les deux courbes cinétiques évoluaient de la même manière que la concentration en carbonyles, et que les valeurs des concentrations en coupures de chaînes étaient du même ordre de grandeur que celles des carbonyles.

Selon eux, l'existence d'un phénomène de réticulation en thermo-oxydation n'est que très rarement mis en évidence car la densité de réticulation reste très faible (d'après leurs résultats, elle serait de l'ordre de 0,005 mol.kg<sup>-1</sup>), c'est-à-dire largement inférieure aux densités de réticulation habituellement observées sous irradiation gamma par exemple. De plus, cette faible densité de réticulation n'aurait pas ou peu d'influence sur la fragilisation du matériau. Par conséquent, ils en ont conclu que la réticulation a été certes détectée, mais que son impact sur les propriétés du PE est tellement faible que l'on peut considérer les coupures de chaînes sont les seuls phénomènes responsable de la fragilisation du PE thermo-oxydé [48].

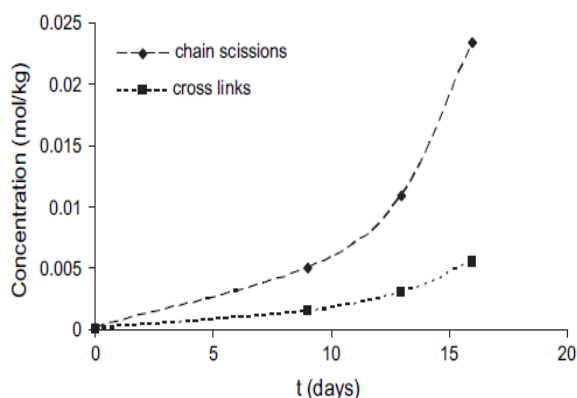


Figure I.36: Evolution de la concentration des coupures de chaîne et des nœuds de réticulation au cours du vieillissement dans l'air à 80°C du PE [48].

Pour finir, Tireau *et al.* ont quant à eux observé que la thermo-oxydation du PE, à l'échelle macromoléculaire, serait uniquement gouvernée par le processus de coupures de chaînes [33]. La Figure I.37 décrit l'évolution de la masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) en fonction du temps d'exposition à 100°C et 110°C dans l'air. Après une période d'induction de 75h à 100°C et de 40h à 110°C,  $M_w$  diminue rapidement à la vitesse de 0,43 kg.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> à 100°C et de 1,04 kg.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> à 110°C. Ainsi, une augmentation de la température d'exposition réduirait significativement le temps d'induction des coupures de chaînes et augmenterait leur vitesse de formation.

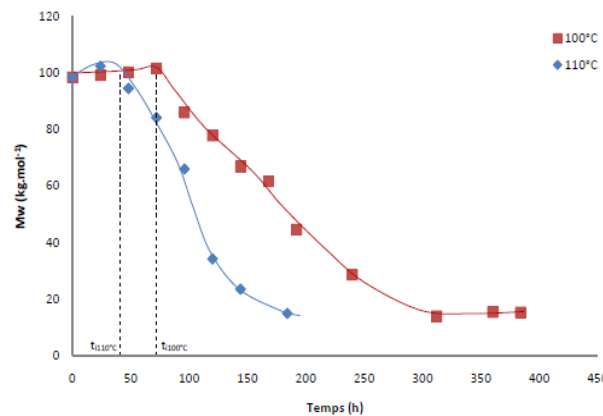


Figure I.37: Evolution de la masse moléculaire moyenne en poids au cours du vieillissement dans l'air à 100°C et 110°C du PE [33].

A présent, intéressons-nous aux conséquences à l'échelle microstructurale des modifications moléculaires et macromoléculaires induites par le vieillissement thermo-oxydatif du PE.

#### 4.3 A l'échelle microstructurale

L'étude de la microstructure revient à étudier l'évolution du taux de cristallinité à l'échelle mésoscopique, ou encore la taille des phases cristalline et amorphe à l'échelle nanoscopique.

Il a été établi, dans différentes études [23,105], que les coupures de chaînes, qui se produisent essentiellement au sein de la phase amorphe (qui se trouve à l'état caoutchoutique) favoriseraient la libération de courts segments de chaînes du réseau d'enchevêtrements. Ces segments, possédant une plus grande mobilité que les longues macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface des cristallites et ainsi, de participer à une cristallisation secondaire appelée également « chimicristallisation » [106,107]. Ces coupures ne peuvent avoir lieu au sein de la phase cristalline car la densité de cette dernière est telle qu'elle est imperméable à l'oxygène [108,109]. La Figure I.38 est une représentation schématique de l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines avant et après le vieillissement par un processus prédominant de coupures de chaînes [110].

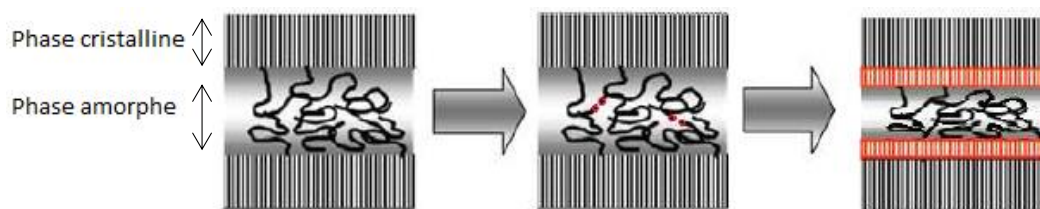


Figure I.38: Représentation schématique du processus de chimicristallisation: épaississement des lamelles cristallines induit par un processus de coupures de chaînes [110].

Il est également admis par différents auteurs [102] qu'une petite proportion de la phase amorphe adjacente à la phase cristalline constitue ce qu'on appelle les molécules-lien (Cf. Figure I.39). Ces molécules-lien présenteraient une faible vitesse d'oxydation en raison de leur très faible concentration [29]. Néanmoins, elles pourraient être responsables de la chute dramatique de l'allongement à la rupture au cours du vieillissement oxydant du PE. Par conséquent, l'interphase entre la phase cristalline et la phase amorphe jouerait un rôle crucial d'un point de vue mécanique. Certains auteurs l'ont caractérisé de « talon d'Achille » de la résistance à la dégradation oxydative des polymères semi-cristallins [111].

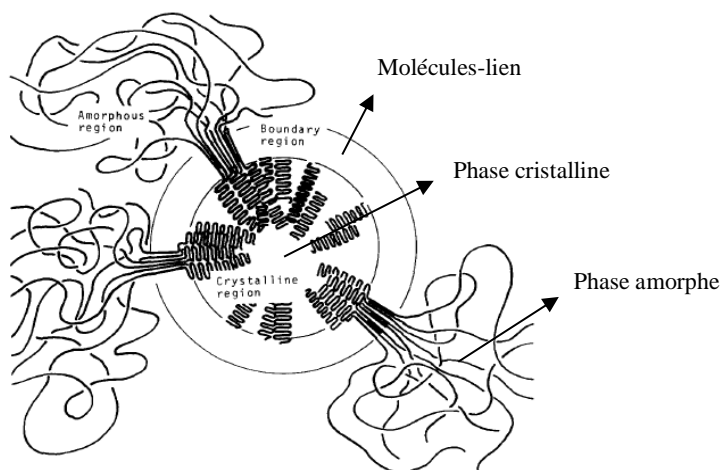


Figure I.39: Représentation schématique de l'interphase phase amorphe / phase cristalline considéré comme un élément clé de la dégradation oxydative [111].

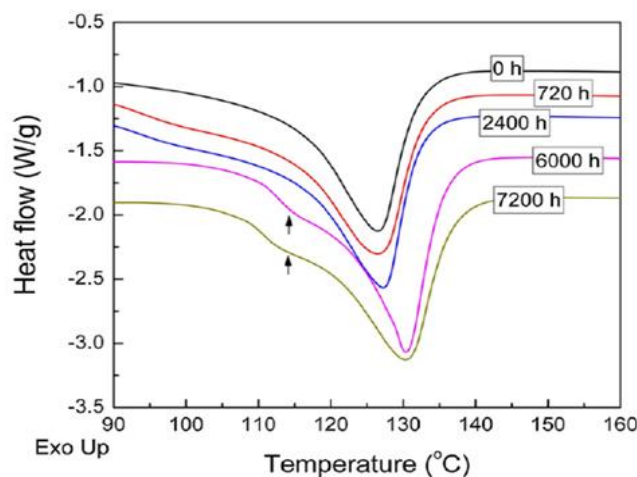
#### 4.3.1 Evolution des propriétés thermiques et du taux de cristallinité

Weon s'est intéressé aux conséquences du vieillissement thermo-oxydatif sur la microstructure d'un PEBD linéaire stabilisé [102]. Des échantillons de PEBD ont été vieillis à 100°C pendant 720, 2400, 6000, et 7200h dans l'air et analysés par calorimétrie différentielle à balayage (Figure I.40).

Cet auteur a observé que l'augmentation de la durée d'exposition entraînait une hausse de la température de fusion ( $T_f$ ) et du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ). A titre d'exemple, lorsque le PEBD est vieilli à 100°C pendant 7200h, il a mesuré des augmentations d'environ 5°C de  $T_f$  et de 8% de  $\chi_c$ . Weon a interprété ces évolutions par une augmentation de la taille et du

nombre de cristaux initialement présents dans le matériau, communément appelés lamelles primaires.

De plus, Weon a également mis en évidence l'apparition d'un épaulement de faible intensité vers 115°C après 6000 h de vieillissement à 100°C dans l'air. Ce pic a été associé à la fusion de lamelles cristallines de plus faibles épaisseurs, c'est-à-dire les moins stables thermiquement, appelées lamelles secondaires. Ainsi au cours du vieillissement thermo-oxydatif, une deuxième population de cristaux se formeraient dans la phase amorphe du PEBD [102].



Exposure time (h)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\chi$ (%)	OIT (min)
0	125.9	107.5	39.2	50
720	126.4	108.0	40.9	25
2400	127.2	108.4	41.7	19
6000	130.4	111.7	46.7	1.5
7200	130.3	112.3	47.5	0.5

Figure I.40: Thermogrammes du flux de chaleur total en fonction de la température après vieillissement dans l'air à 100°C du PEBD linéaire et un récapitulatif des résultats calorimétriques dans le tableau juste en dessous [102].

Dans de nombreuses publications, les modifications de ces deux types de lamelles, primaires et secondaires, seraient la conséquence de deux mécanismes distincts à savoir respectivement la chimicristallisation et le recuit [2,48,52,112].

Comme on l'a vu précédemment, le processus de chimicristallisation est basé sur le réarrangement de courts segments macromoléculaires dans la phase amorphe à l'état caoutchoutique, ces segments étant issus de coupures  $\beta$  causées par le mécanisme d'oxydation [23,107]. Le phénomène de recuit est quant à lui amorcé par une augmentation de température qui favorise la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe. Ce degré de liberté supplémentaire permettrait à certaines chaînes situées au voisinage de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant sur la surface des lamelles primaires préexistantes. L'augmentation de température peut également favoriser le développement de nouvelles lamelles dites secondaires entre deux lamelles primaires. L'amorçage de ce phénomène pourrait se produire par germination au contact de défauts, d'impuretés et/ou par

coalescence des lamelles les plus fines ayant initialement des températures de fusion inférieures à la température d'exposition (décrit comme un phénomène de cannibalisation).

Concernant spécifiquement le recuit, Hedesiu *et al.* ont étudié par Résonance Magnétique du Proton ( $^1\text{H}$  RMN), l'évolution des différentes phases d'un PEHD au cours du vieillissement à  $121^\circ\text{C}$  dans l'air [113]. Ces auteurs ont identifié trois composantes  $T_{2s}$ ,  $T_{2i}$ ,  $T_{2l}$  qu'ils attribuent respectivement à une fraction de phase rigide correspond à la phase cristalline, une semi-rigide associée à la phase amorphe orientée, et une ductile correspondant à la phase amorphe. Ils ont observé une diminution des quantités des phases amorphe et amorphe orientée au profit de la phase cristalline (Figure I.41). Ils attribuent cette évolution à l'épaississement des lamelles cristallines lié à une réorganisation de la structure lamellaire, et de ce fait à la réduction de l'épaisseur des deux types de phase amorphe interlamellaire. De plus, ce phénomène s'accompagnerait d'une augmentation de la densité d'enchevêtrements dans la phase amorphe, causant une immobilisation partielle des chaînes macromoléculaires dans cette dernière [113].

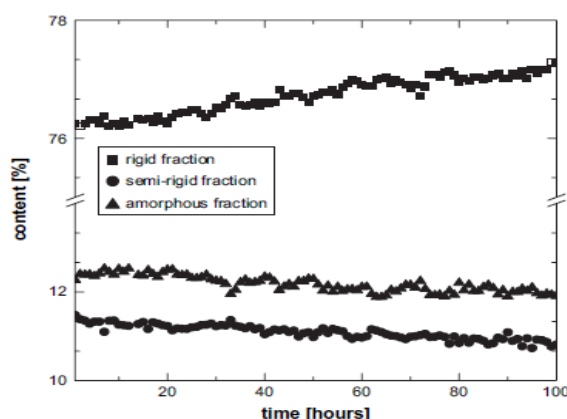
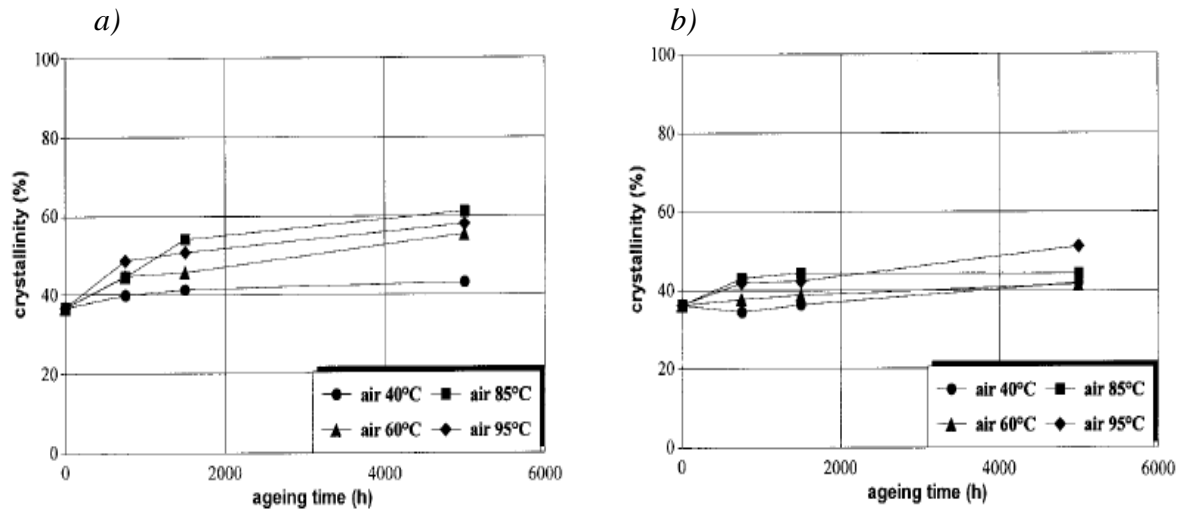


Figure I.41: Evolution des fractions de phase rigide, semi-rigide et ductile au cours du recuit dans l'air à  $121^\circ\text{C}$  du PEHD [113].

Dorner et Lang se sont quant à eux intéressés à l'influence des antioxydants sur les évolutions microstructurales induites par le vieillissement oxydatif du PEMD [52]. Ils ont déterminé l'évolution du taux de cristallinité au cours de vieillissement entre  $40$  et  $95^\circ\text{C}$  dans l'air du PEMD avec et sans stabilisant. Comme illustré par les Figures I.42, ils ont observé une augmentation de cristallinité de l'ordre de 20% du PEMD non stabilisé après 5000h de vieillissement au-dessus de  $60^\circ\text{C}$ , alors qu'elle n'atteint pas 10% pour le PEMD stabilisé vieilli dans les mêmes conditions. Comme les antioxydants protègent le matériau contre la dégradation, le processus de chimicristallisation est limité. De plus, Dorner et Lang ont observé que le taux de cristallinité à  $95^\circ\text{C}$  était inférieur à celui de  $85^\circ\text{C}$  à partir de 5000 h d'exposition. Pour expliquer ce résultat, ils ont supposé qu'un processus de réticulation secondaire se produisait aux températures les plus hautes. Afin de vérifier cette hypothèse, les films vieillis ont été dissous dans une solution de trichlorobenzène (TCB) à  $170^\circ\text{C}$ . Ils ont effectivement observé la présence d'un gel insoluble uniquement pour le PEMD non stabilisé après vieillissement à  $95^\circ\text{C}$ . Ils en ont conclu que la thermo-oxydation conduisait, en plus des phénomènes de cristallisation, à une réticulation du PEMD. Ces auteurs ont également distingué deux types de populations cristallines, primaires et secondaires, à  $127^\circ\text{C}$  et à  $85^\circ\text{C}$

respectivement, formées par thermo-oxydation des films de PEMD. Ils ont observé une augmentation de la température de fusion des lamelles secondaires avec la durée de vieillissement, ce qui attesterait, selon eux, de l'épaississement de ces dernières [52].



Figures I.42: Evolution du taux de cristallinité (%) au cours du vieillissement dans l'air entre 40 et 95°C des PEMD pur a) et stabilisé b) [52]

Comme nous venons de le présenter, deux types de populations cristallines peuvent apparaître lors du vieillissement thermo-oxydatif de films de PE. La présence de plusieurs populations cristallines est également observée dans le cas de polymères semi-cristallins massifs, dans lesquels le cœur et la peau n'ont pas la même microstructure.

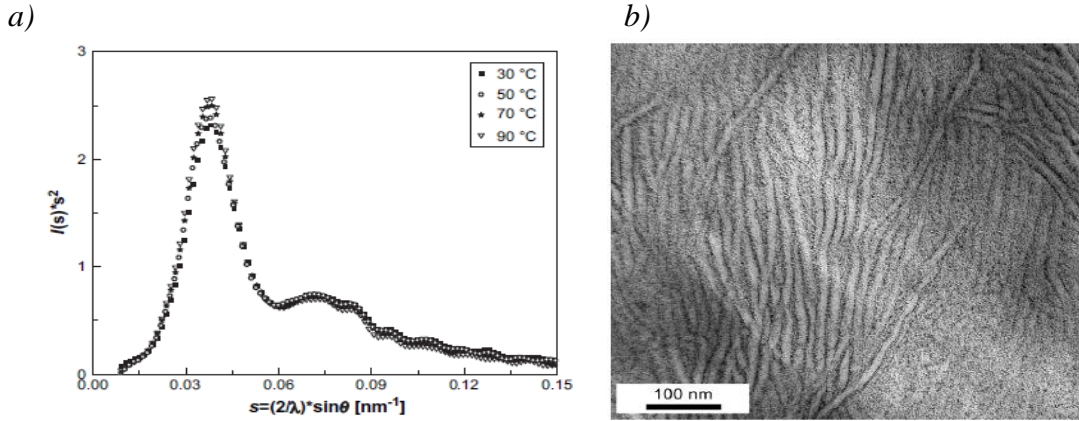
Nous venons de présenter, les conséquences du vieillissement thermo-oxydatif sur la microstructure du PE à l'échelle du micromètre au travers du taux de cristallinité. Intéressons-nous à présent aux conséquences à l'échelle du nanomètre avec l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines et de la phase amorphe interlamellaire.

#### 4.3.2 Evolution de la taille des lamelles cristallines et de la distance interlamellaire

Hedesiú *et al.* ont étudié l'effet de la température de recuit sur la mobilité moléculaire et l'épaisseur des différentes phases cristalline et amorphe du PEHD [113]. Plus précisément, ils ont analysé par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) et par RMN du 1H des plaques de 4 mm d'épaisseur de PEHD après vieillissement dans l'air entre 30 et 90°C. La Figure I.43a présente la variation de l'intensité de diffraction après correction de Lorentz en fonction du vecteur d'onde, le maximum correspond à la longue période ( $L_p$ ). Cette dernière définit un motif de répétition au sein de la structure du matériau.  $L_p$  serait de l'ordre de 25 nm quelle que soit la température de vieillissement. Cette valeur serait significativement supérieure à celle déterminée par RMN, qui serait plutôt de 19 nm. Cette écart serait lié, selon Hedesiú *et al.*, aux erreurs expérimentales.



La Figure I.43b présente également une image obtenue par microscopie électronique à transmission (MET) qui met clairement en évidence la présence d'une microstructure biphasique du PEHD et de motifs de répétition au sein de cette dernière [113].



Figures I.43: a) Variation de l'intensité de diffraction après correction de Lorentz en fonction du vecteur d'onde après vieillissement dans l'air entre 30°C et 90°C du PEHD.

Le maximum indique la longue période.

b) Image MET révélant un empilage lamellaire périodique au sein de la structure du PEHD [113].

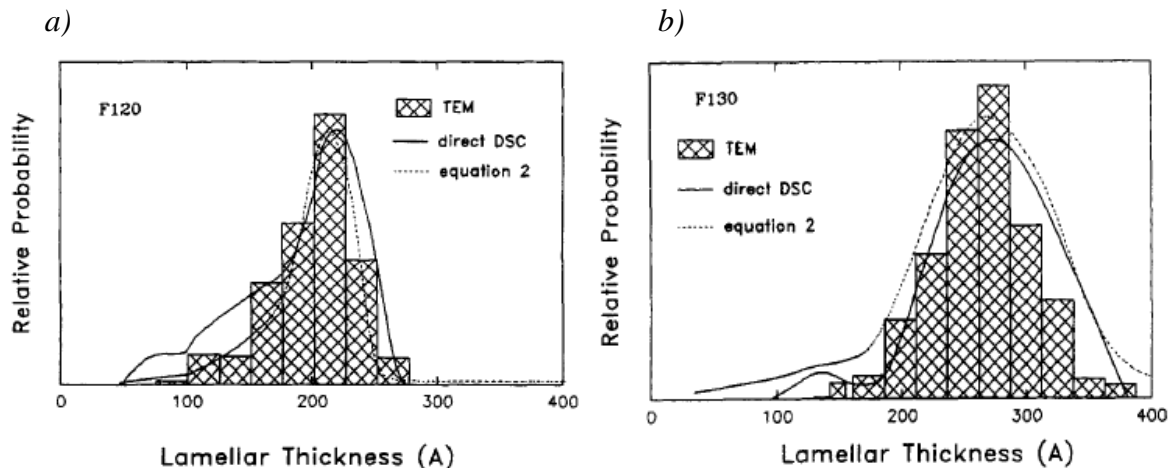
Zhou *et al.* ont quant à eux comparé la distribution des épaisseurs des lamelles cristallines après vieillissement du PEHD dans l'air à 120 et 130°C par différentes techniques d'analyse : DSC, SAXS, MET et AFM (microscopie à force atomique) [114].

La Figure I.44 représente cette distribution, après des recuits dans l'air à 120°C (a) et 130°C (b), obtenue par MET, DSC et l'équation I-20. Cette équation différentielle, développée par Alberola *et al.*, est basée sur l'égalité mathématique de la fraction massique de la phase cristalline avec l'enthalpie de fusion normalisée [115].

$$\frac{1}{M} \frac{dM}{dL} = \frac{dE}{dT} \frac{(T_{m0} - T_m)^2}{2\sigma_e T_m} \quad \text{Equation I-19}$$

Où M la masse de phase cristalline de l'échantillon analysée par DSC, dM la masse de phase cristalline qui fond entre T et T+dT ayant une épaisseur allant de L et L+DL. Le terme dE/dT est obtenu à partir de l'endotherme de DSC. Il représente l'énergie nécessaire pour faire fondre la fraction dM de phase cristalline.  $T_m$  est la température de fusion de l'échantillon vieilli,  $T_{m0}$  est la température de fusion avant le vieillissement et  $\sigma_e$  est l'énergie de surface des lamelles cristallines.

Les auteurs ont observé une distribution des épaisseurs des lamelles cristallines similaire avec ces trois méthodes d'analyse. La population de lamelles la plus importante aurait une épaisseur de 21 nm pour un vieillissement à 120°C et de 27 nm pour un vieillissement à 130°C [114].



Figures I.44: Distribution des épaisseurs des lamelles cristallines après vieillissement du PEHD dans l'air à 120°C (a) et 130°C (b) [114].

De plus, à titre de comparaison, Colin *et al.* ont étudié l'évolution de la morphologie cristalline du PEHD pendant son irradiation sous rayonnements  $\gamma$  jusqu'à une dose de 33,3 kGy à une température ambiante sous atmosphère inerte [116]. Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage et par diffraction des rayons X n'ont révélé aucun changement significatif de l'épaisseur des lamelles cristallines. Pour un PEHD ayant un taux de cristallinité de 69,3% et une température de fusion de 128,1°C, des valeurs de 14,3 et 6,1 nm ont été trouvées pour les épaisseurs des lamelles cristallines et de la phase amorphe interlamellaire respectivement.

Nitta *et al.*, ont trouvé des valeurs de  $L_c$  (14,4 nm) et  $L_a$  (10 nm) du même ordre de grandeur pour le PEMD linéaire [117].

Nous allons maintenant présenter les conséquences de l'ensemble de ces évolutions engendrées par le vieillissement thermo-oxydatif aux échelles moléculaire, macromoléculaire et morphologique sur les propriétés macroscopiques locales et globales, en particulier sur les propriétés mécaniques. Nous porterons une attention particulière sur l'amorçage de l'endommagement, en particulier la fissuration.

#### 4.4 Propriétés macroscopiques locales

La durée de vie en service du PE est déterminée par sa résistance à l'oxydation. En effet, à la suite du processus de thermo-oxydation, les structures moléculaire, macromoléculaire et morphologique du polymère changent, comme on l'a vu précédemment, conduisant irrémédiablement à des modifications de ses propriétés d'utilisation [23,48,110].

Il existe un large consensus sur le fait que la dégradation thermo-oxydative engendrerait des coupures de chaînes dans la phase amorphe, lesquelles affecteraient les propriétés d'écoulement du polymère lors d'un essai de traction [48,118]. La Figure I.45 compare les microstructures d'un polymère semi-cristallin avant et après vieillissement lors d'un essai de

traction dans le sens longitudinal. Les molécules-lien permettent une déformation plastique du polymère en évitant sa rupture prématurée avant un certain seuil de contrainte. D'un autre côté, les coupures des molécules-lien fragilisent le matériau en traction en réduisant significativement la longueur du plateau plastique du PE.

De plus, des phénomènes de réticulation pourraient intervenir lors de la thermo-oxydation du PE selon certains auteurs. Ils limiteraient la mobilité des chaînes macromoléculaires et empêcheraient le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres, diminuant de ce fait sa déformabilité et accentuant sa fragilisation [119].

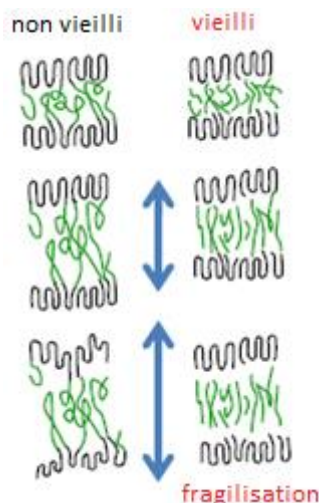


Figure I.45: Comparaison des déformabilités d'un PEBD linéaire avant et après vieillissement lors d'un essai de traction jusqu'à 250% d'élongation. Variation de la distance interlamellaire [120].

Dans la partie suivante, les mécanismes de fragilisation à l'échelle locale, plus précisément l'évolution des propriétés mécaniques seront analysées pour établir des critères de fragilisation du PE.

#### 4.4.1 Evolution des propriétés mécaniques

Fayolle *et al.* ont étudié l'effet de la thermo-oxydation à 90°C dans l'air sur les propriétés mécaniques du PP [121]. Ils ont déterminé, par des essais de traction, les évolutions de la contrainte et de la déformation à la rupture. La Figure 46 a) décrit une faible évolution de la contrainte à la rupture avec le temps d'exposition jusqu'à 350h. Fayolle *et al.* en ont conclu que cette grandeur était insensible aux modifications structurales induites par l'oxydation. La Figure 46 b) décrit les évolutions de l'allongement à la rupture et de la concentration en carbonyles en fonction du temps d'exposition. Les résultats montrent que l'allongement à la rupture reste relativement constant autour d'une valeur initiale de 800%, puis diminue brutalement après 150h d'exposition à 90°C dans l'air, décrivant ainsi une transition ductile/fragile, pour atteindre une valeur de l'ordre de 13%. L'évolution de la concentration des carbonyles indique également une période d'induction de 250h. Fayolle *et al.* en ont conclu que la fragilisation du PP serait un phénomène brutal avec une transition ductile/fragile étroite apparaissant pour de très faibles taux de conversion du processus d'oxydation.

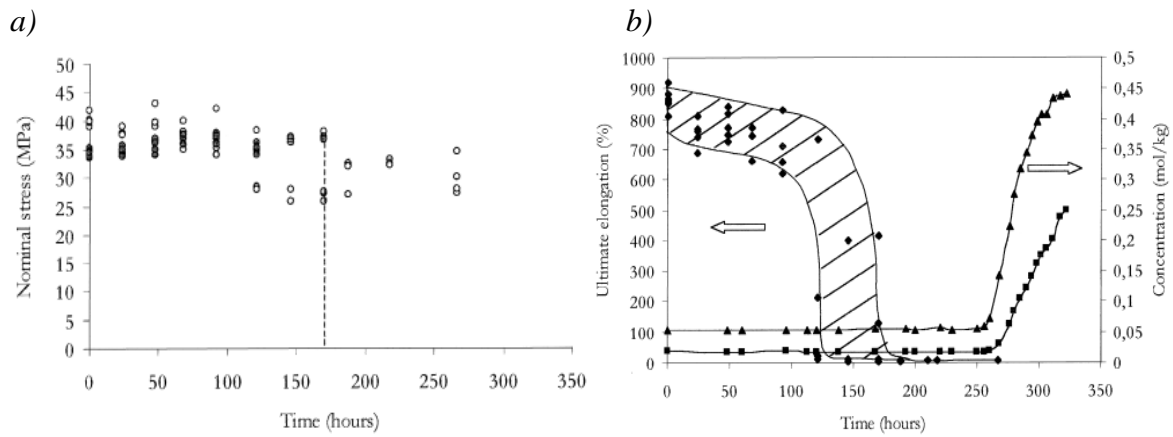


Figure I.46 : Evolution des propriétés à la rupture en traction au cours du vieillissement dans l'air à 90°C du PP : a) Contrainte à la rupture, b) Allongement à la rupture. La droite en pointillés décrit la transition ductile/fragile [121].

Tireau *et al.* ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques en traction du PE au cours du vieillissement dans l'air à 100°C [33]. Ils ont constaté que l'oxydation engendrait une diminution de la déformation et de la contrainte à la rupture du matériau (Cf. Figure I.47). Au-delà de 96h de vieillissement, une disparition totale du plateau plastique a été observée. Cette diminution serait liée, d'après ces auteurs, à la diminution de la masse moléculaire dès les faibles taux de conversion.

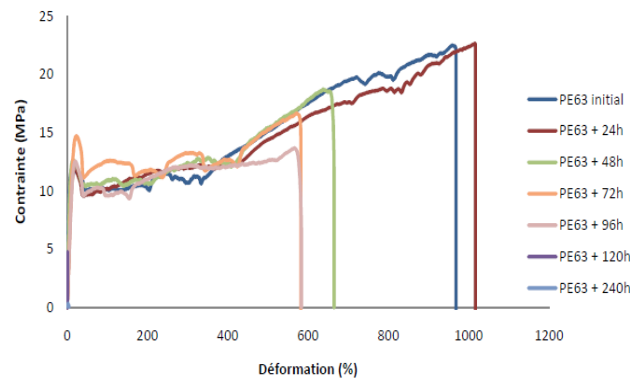


Figure I.47: Courbes de traction des films de PE avant et après vieillissement dans l'air à 100°C [33].

Mendes *et al.* se sont quant à eux intéressés aux conséquences de l'évolution de la morphologie cristalline sur les propriétés mécaniques du PEHD stabilisé et non stabilisé soumis à un vieillissement thermo-oxydatif [18]. La Figure I.48 décrit les variations de la résistance à l'impact avec le taux de cristallinité du PEHD après 4272 heures de vieillissement dans l'air à 23°C. Ces auteurs ont mis en évidence que la chimicristallisation conduisait à une diminution de la résistance à l'impact. Ils ont vérifié que pour le PEHD stabilisé, l'absence d'augmentation de cristallinité ne modifiait pas sa résistance à l'impact.

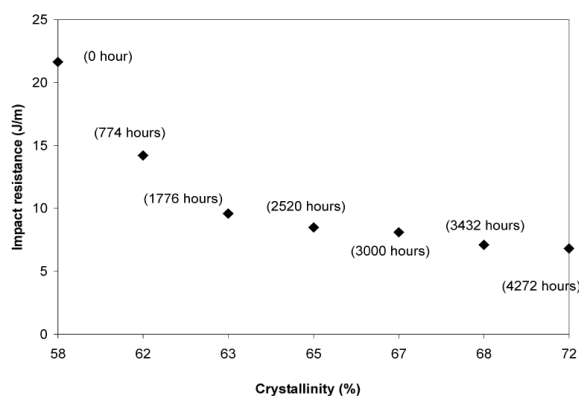


Figure I.48: Variations de la résistance à l'impact avec le taux de cristallinité du PEHD [18].

A présent, nous allons tenter de mieux comprendre la transition ductile / fragile du PE et nous intéresser aux critères de fragilisation couramment rapportés dans la littérature.

#### 4.4.2 Critères de fragilisation du PE

Un critère de fragilisation est défini à l'échelle macroscopique de la façon suivante : le comportement est qualifié de fragile quand la rupture de l'échantillon se produit dès le début de sa striction. Différents facteurs peuvent influencer la fragilisation du PE : le degré de conversion de l'oxydation, la contrainte appliquée, le nombre et la profondeur des fissures, etc. [123].

Fayolle *et al.* ont déterminé des critères de fragilisation pour le vieillissement thermo-oxydatif du PEHD en corrélant les évolutions structurales aux échelles moléculaire, macromoléculaire morphologique avec les évolutions des propriétés mécaniques [124]. Pour ce faire, ils ont tracé les évolutions de l'allongement à la rupture et la concentration en carbonyles d'un PEHD non stabilisé au cours de son vieillissement dans l'air à 80°C (Cf. Figure I.49). D'après ces auteurs, la fragilisation du PEHD intervient pour une chute catastrophique de l'allongement à la rupture au bout de 13 jours d'exposition à 80°C. Cette fragilisation correspondrait à une concentration en carbonyles inférieure à 0,1 mol.kg<sup>-1</sup>, donc à un très faible degré d'avancement de la réaction d'oxydation [124].

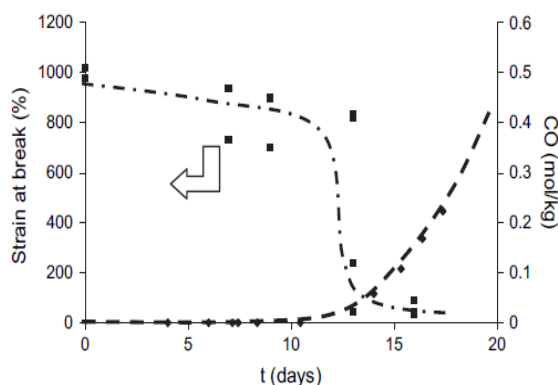


Figure I.49: Evolution de l'allongement à la rupture (■) et de la concentration en carbonyles (◆) au cours du vieillissement dans l'air à 80°C du PEHD [124].

Ils ont tracé les variations de l'allongement à la rupture avec la masse moléculaire moyenne en poids du PEHD pour des vieillissements dans l'air à 80 et 90°C, comme présenté sur la Figure I.50. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'une transition ductile / fragile caractérisée par une masse critique  $M_c$  proche de 90 kg.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur critique serait indépendante de la température de vieillissement. Par conséquent, le choix de la masse moléculaire moyenne en poids comme critère de fragilisation du PE semble être pertinent [124].

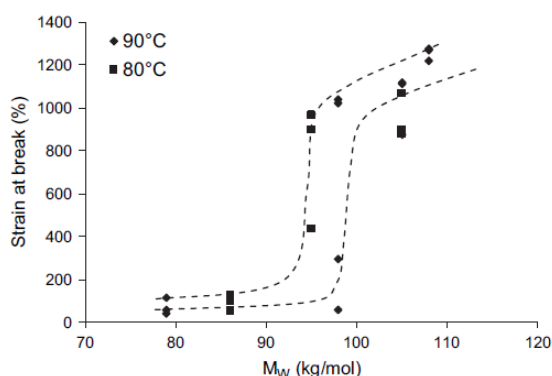


Figure I.50: Variations de l'allongement à la rupture avec la masse molaire moyenne en poids du PEHD au cours des vieillissements dans l'air à 80°C et 90°C [124].

Fayolle *et al.* se sont posés la question suivante :  $M_c$  est-elle un critère de fragilisation universel pour l'ensemble des PE ?

Afin de répondre à cette question, ils ont compilé les valeurs de la littérature des allongements à la rupture de plus de 50 PE vierges qui diffèrent uniquement de par leurs structures, leurs densités et leurs cristallinités initiales (PEBD, PEBD linéaire, PEHD, etc.). Ces valeurs ont été portées en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids sur la Figure I.51.

Ces auteurs ont identifié trois phases :

- pour  $M_w < 50$  kg.mol<sup>-1</sup>, le PE serait fragile. Il se fissurerait dans le domaine viscoélastique avant son élongation maximale.
- pour  $M_w > 100$  kg.mol<sup>-1</sup>, le PE serait ductile avec un allongement à la rupture supérieur à 200% dans la plupart des cas,
- l'intervalle de 50 à 100 kg.mol<sup>-1</sup> serait considéré comme le domaine de transition.

D'après ces résultats,  $M_c$  serait donc indépendante de la structure du PE [124].

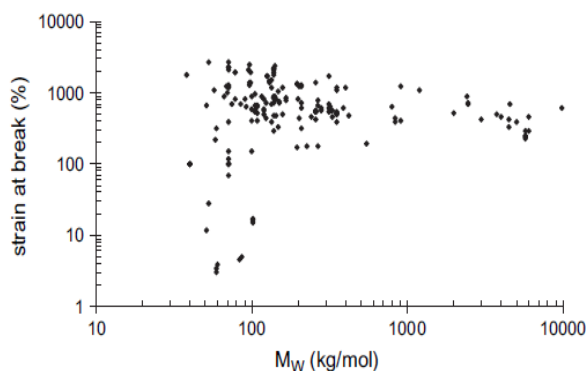


Figure I.51: Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids de PE vierges de la littérature [124].

Fayolle *et al.* ont également étudié les conséquences de l'épaississement des lamelles cristallines sur les propriétés mécaniques du PE [105]. La Figure I.52 présente l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de l'épaisseur de la phase amorphe interlamellaire pour deux échantillons de PEHD de masse moléculaire moyenne en poids de 71 et 130 kg/mol.

Ils ont observé une diminution brusque de l'allongement à la rupture lorsque la distance interlamellaire atteignait une valeur critique de l'ordre de 6-7 nm, indépendante de la masse moléculaire initiale du PEHD. Ainsi, ces auteurs ont déterminé un nouveau critère de fragilisation du PE. La morphologie lamellaire jouerait donc, comme la masse moléculaire, un rôle crucial dans le comportement mécanique du PE [122].

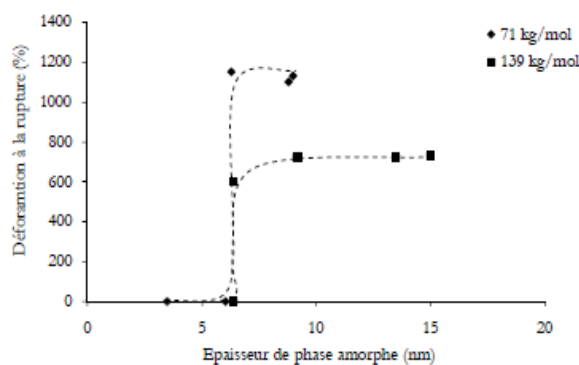


Figure I.52: Variations de déformation à la rupture avec l'épaisseur de la phase amorphe interlamellaire pour deux PEHD de masses moléculaires initiales différentes ( $M_w = 71 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $M_w = 139 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) [105].

Tireau *et al.* ont déterminé une distance interlamellaire critique de l'ordre de 5-6 nm dans le cas des vieillissements thermique et photochimique du PE. Cette valeur concorde avec celles identifiées précédemment par Fayolle *et al.*, mais également par Kennedy *et al.* [122]. En effet, ces derniers ont étudié les propriétés mécaniques de différents PE linéaires et ont mis en évidence l'existence d'une transition ductile / fragile pour des valeurs critiques de masse moléculaire moyenne en poids ( $M_{wc} = 40 \text{ kg/mol}$ ) et d'épaisseur de phase amorphe interlamellaire ( $L_{ac} = 6-7 \text{ nm}$ ).

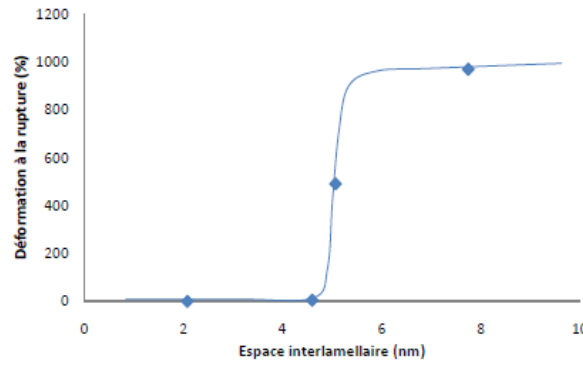


Figure I.53: Variations de l'allongement à la rupture avec l'épaisseur de phase amorphe interlamellaire au cours du vieillissement du PE à 100°C dans l'air [33].

Pour finir, nous allons à présent observer les effets du vieillissement thermo-oxydatif sur les propriétés macroscopiques globales du PE. Cette dernière partie tentera d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes de fissuration du PE.

#### 4.5 Propriétés macroscopiques globales

Ils existe un consensus dans la littérature sur le fait que la thermo-oxydation engendrerait une fissuration sous contrainte (stress-cracking) du PE [110,123,125,126,127]. Ces phénomènes de stress cracking sont définis comme une défaillance prématurée des structures en PE résultant de l'action combinée du chargement mécanique et des agressions chimiques de l'environnement.

##### 4.5.1 Fissuration

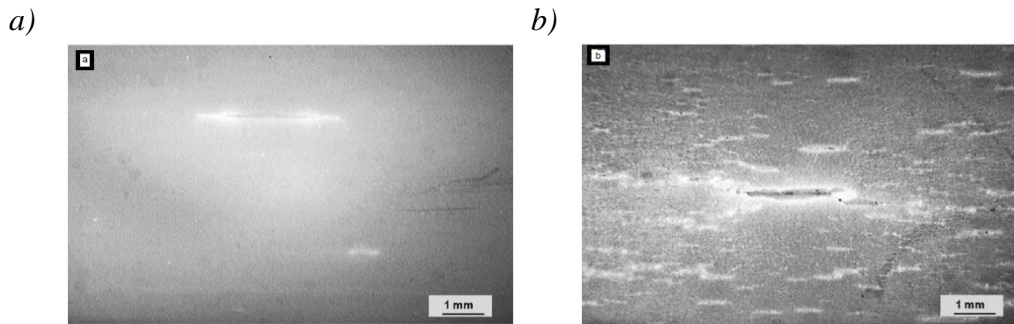
Choi *et al.* [128] se sont intéressés au mécanisme de fragilisation du PEMD stabilisé à l'échelle globale, plus précisément à la propagation de fissures au sein de canalisations d'eau potable. Les échantillons ont été vieillis à 100 et 110°C sous des pressions internes de 0,345 et 0,483 MPa dans une solution chlorée contenant 4 ppm de chlore libre à un pH=6,8, dans le but de simuler l'action combinée du chargement mécanique et de l'attaque chimique par l'environnement.

D'après ces auteurs, les phénomènes de fissuration au sein d'une canalisation peuvent être résumés en quatre étapes:

- (1) l'amorçage de multiples microfissures,
- (2) la croissance de ces microfissures,
- (3) la coalescence des microfissures menant à la formation de macrofissures,
- (4) la propagation en profondeur des micro et macrofissures entraînant la rupture de la pièce polymère.

Choi *et al.* ont observé au microscope optique (Figures I.54 a et b) que l'augmentation de la température provoquait une augmentation du nombre de fissures et a fortiori, une augmentation de la vitesse de dégradation du PE [128].





Figures I.54: Observation au MEB de fissures de corrosion dans des canalisations d'eau potable en PEMD d'une épaisseur de 2 mm soumises à une pression interne de 483MPa a) à 100°C pendant 3320h et b) à 110°C pendant 1163h. [128]

Ils ont également constaté que les premières fissures apparaissaient plus rapidement plus la pression mécanique était forte. Ils en ont donc déduit que l'augmentation de la pression interne raccourcirait la durée de vie.

Choi *et al.* [128] ont mis en évidence les conséquences de la fissuration sur la cinétique d'oxydation et plus précisément sur le gradient des produits d'oxydation. Pour cela, ils ont analysé par spectrométrie IRTF les échantillons de canalisation d'eau après vieillissement. D'après la Figure I.55, l'absorbance des carbonyles varierait en fonction de la distance à la fissure. La concentration en carbonyles serait plus importante au voisinage de la fissure.

Ainsi la fissuration du matériau faciliterait la pénétration de l'oxygène ce qui décalerait le front d'oxydation vers les couches plus profondes [128].

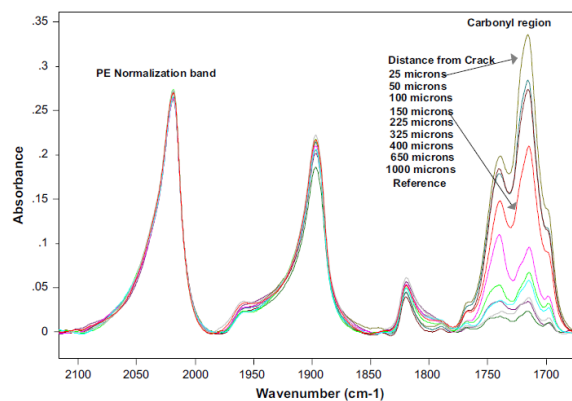
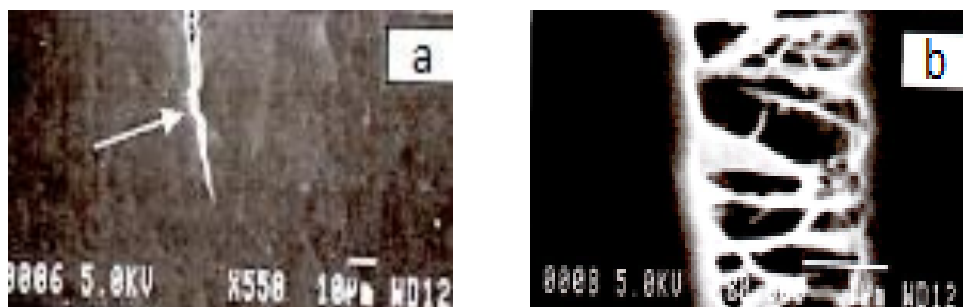


Figure I.55: Spectre FTIR en transmission le long d'une fissure dans une canalisation en PEMD après 3320h de vieillissement à 100°C sous une pression interne de 0,483 MPa [128].

Fayolle *et al.* se sont quant à eux intéressés à la formation de craquelures engendrées par l'oxydation à 130°C dans l'air du PP stabilisé [129]. L'analyse morphologique par MEB a révélé la présence de craquelures dans lesquelles des fibrilles de quelques micromètres de diamètre relient les deux bords d'une fissure amorçant la rupture de matériau (Figure I.56). Ces fibrilles seraient, d'après ces auteurs, le résultat d'un phénomène de cavitation interlamellaire induit par une concentration locale de contraintes. De plus, il semblerait que

lorsqu'on applique une contrainte proche de la contrainte au seuil ( $\sigma_y$ ) sur des échantillons de masse moléculaire inférieure à la masse critique  $M_c$ , le grossissement des cavités soit favorisé.



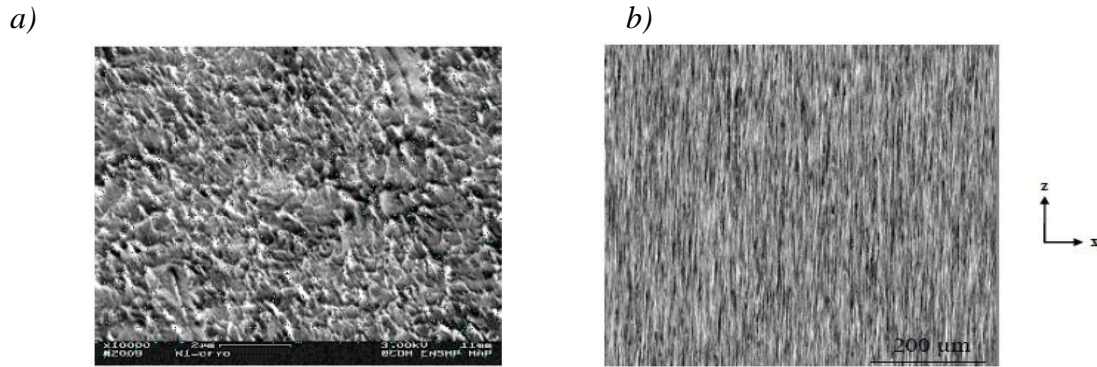
Figures I.56: Observation au MEB avec un grossissement de 550 (a) et 20 000 (b) de fissures formées pendant le vieillissement à 130°C dans l'air du PP stabilisé [129].

Le phénomène de cavitation dans le PEHD est sujet à controverse. Certains auteurs affirment qu'il n'y a pas de cavitation dans le PE [130], alors que d'autres l'ont observé [131,132] au cours d'un essai de traction.

A titre d'exemple, Devilliers *et al.* [123] ont étudié l'influence du vieillissement thermo-oxydatif sur le mécanisme d'endommagement du PE par tomographie des rayons X. Ils ont analysé les faciès des zones rompues (Cf. Figure I.57a) et des zones de striction (Cf. Figure I.57b). Les faciès de rupture obtenus par cryofractographie indiquent des ruptures plutôt ductiles après vieillissement avérées par la présence de fibrilles. En fait, les auteurs ont décrit le comportement après vieillissement du PEHD comme étant micro-ductile car, bien que la surface de rupture soit ductile, l'échantillon ne présenterait pas de déformation plastique macroscopique importante.

Ils ont aussi observé que les fissures s'amorcent toujours après coalescence de cavités. Cependant, d'après ces auteurs, le processus de cavitation dans le PE dépendrait fortement de sa morphologie. En effet, la cavitation n'interviendrait que dans des échantillons refroidis très lentement, c'est-à-dire contenant de gros cristaux avec peu de défauts. La présence de cavités a été détectée dès le début de la déformation plastique du PE. En revanche, le phénomène de cavitation n'aurait pas été observé dans les échantillons refroidis rapidement, dans lesquels les cristaux sont beaucoup plus petits. Les auteurs expliquent le comportement plastique du PE par un glissement des lamelles cristallines et des plans cristallographiques.

On peut donc penser que la chimicristallisation liée au phénomène de coupures de chaînes, qui elle-même conduit à la formation d'espèces carbonyles, pourrait, à terme, provoquer un phénomène de cavitation et *in fine*, la fissuration du PE.



*Figures I.57 a): Observation microscopique des faciès de rupture obtenus par cryofractographie d'une plaque de PE "vieilli" par thermo-oxydation. b): Coupe longitudinale d'une éprouvette de PE "vieilli" par thermo-oxydation sollicitée en traction : Observation dans la zone de striction par analyse tomographique des rayons X. La différence de niveau de gris indique la présence d'un gradient de densités [123].*

## 5. Conclusions

Après une brève description des différentes applications industrielles, nous avons montré les avantages et inconvénients des méthodes courantes de prédiction de la durée de vie du PE.

Nous avons ensuite décrit le vieillissement thermo-oxydatif du PE. Dans un premier temps, le rôle clé des antioxydants a été précisé et les mécanismes de perte physique et chimique des antioxydants pouvant se produire pendant le vieillissement ont été rappelés.

Nous avons étudié les conséquences de la thermo-oxydation du PE à différentes échelles structurales. A l'échelle moléculaire, de nombreux produits et sous-produits de dégradation ont été détectés et décrits comme responsables de la dégradation du PE. En particulier, les hydroperoxydes sont les principaux amorceurs de la thermo-oxydation et leur décomposition conduit à des coupures de chaînes et la formation d'espèces carbonyles. A l'échelle macromoléculaire, une variation de la masse moléculaire a été constatée lors de la thermo-oxydation du PE. La diminution de cette dernière est liée aux phénomènes de coupures de chaînes, tandis que son augmentation est liée au processus de réticulation. A l'échelle microstructurale, une augmentation du taux de cristallinité a été observée par différents auteurs, liée aux processus de recuit et de chimicristallisation. De plus, deux types de populations de lamelles cristallines, primaires et secondaires, de tailles différentes, ont été identifiés. A l'échelle macroscopique, une diminution de l'allongement à la rupture a été observée. De plus, des critères de fragilisation ont été établis, tels que des valeurs critiques de la masse moléculaire moyenne en poids et l'épaisseur de la phase amorphe interlamellaire caractérisant une transition ductile/fragile. Il a été observé que le taux de cristallinité avait peu d'influence sur cette transition. Enfin, la formation de microfissures a été visualisée au cours du vieillissement thermo-oxydatif du PE. Ces dernières favorisent la pénétration de l'oxygène dans les couches plus profondes et accélèrent la dégradation du matériau.

Nous avons constaté, cependant, que de nombreuses conséquences du vieillissement thermo-oxydatif du PE, sont toujours sujettes à controverse:

- ✓ à l'échelle moléculaire, des interrogations demeurent sur l'efficacité des différentes méthodes de titration des hydroperoxydes et sur les mécanismes de formation des cétones
- ✓ à l'échelle macromoléculaire, de contradictions existent quant à la présence ou non d'un phénomène de réticulation
- ✓ à l'échelle microstructurale, des incertitudes demeurent sur l'importance des molécules-lien compte tenu de leur très faible concentration et sur la prédominance relative des phénomènes de recuit et de chimicristallisation
- ✓ à l'échelle macroscopique, compte tenu du peu de données bibliographiques sur ce sujet, se pose la question du choix du critère de fragilité. Faut-il choisir  $M_c$  ? ou  $l_{ac}$  ? ou bien une combinaison des deux ? De plus, la présence ou non de cavités en amont du processus de fissuration du PE reste à vérifier.

Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, nous allons tenter d'apporter des éléments de réponse à ces différentes interrogations.

Dans un deuxième chapitre, le matériau étudié ainsi que les différentes méthodes de caractérisation multi-échelle seront détaillées. A l'échelle moléculaire, différentes méthodes de dosages des hydroperoxydes et des espèces carbonyles seront décrites. A l'échelle macromoléculaire, la détermination de la masse moléculaire moyenne en poids et de la concentration en coupures de chaînes sera détaillée. A l'échelle microstructurale, la détermination du taux de cristallinité ainsi que de l'épaisseur des lamelles cristallines et de la phase amorphe interlamellaire sera décrite. Et enfin, à l'échelle macroscopique, les essais effectués afin de déterminer les propriétés mécaniques du PE seront exposés.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polyethylene-haute-densite-pe-hd-am3315>
- [2] Groupe Français des Polymères - Initiation macromoléculaire 1996.
- [3] [http://pont.construction.free.fr/crbst\\_1.html](http://pont.construction.free.fr/crbst_1.html)
- [4] <http://www.cfg.asso.fr/les-geosynthetiques>
- [5] T. Bore. Amélioration du diagnostic de l'endommagement des gaines de précontrainte extérieure par sonde capacitive. PhD thesis, CNAM, 2011.
- [6] <http://www.pipelife.fr>
- [7] Acceptance of stay cable systems using prestressing steels, bulletin 30, FIB, 2005.
- [8] R. Kerry Rowe, H. P. Sangam. Durability of HDPE geomembranes, Geotextiles and Geomembranes 20 (2002) 77-95.
- [9] D. Wyart. Les polymères biodégradables. Techniques de l'Ingénieur, AM 3579, (2007), 1-21.
- [10] C. Pons. Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. PhD thesis, Ifsttar, 2012.
- [11] R. Khelif. Analyse de la rupture et évaluation de la durée de vie basée sur la fiabilité des tubes en polyéthylène pour le transport du gaz. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont II, 2007.
- [12] S. Wu, Z. Chen, X. Xu. Study on structure and properties of HDPE functionalized by ultraviolet irradiation in air and O<sub>2</sub> atmosphere. Materials Letters 57 (2003) 3495-3499.
- [13] L. Douminge. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. PhD thesis, Université de la Rochelle, 2010.
- [14] S.H. Hamid. Handbook of polymer degradation. CRC, 2000.
- [15] W. Habicher, I. Bauer et J. Pospisil. Organic phosphites as polymer stabilisers. Macromolecular Symposia, 225 (2005) 147-164.
- [16] K. Moller, T. Gevert, A. Holmstrom. Examination of a low density polyethylene (ldpe) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier. Polymer Degradation and Stability 73 (2001) 69-74.
- [17] M. Iring, F. Tudos, Z. Fodor, et T. Kelen. The thermo-oxidative degradation of polyolefins-Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase. Polymer degradation and stability, 2(2) (1980) 143-153.
- [18] L.C. Mendes, E.S. Rufino, F.O.C. De Paula, et A.C. Torres Jr. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of hdpe after weathering in rio de janeiro city. Polymer Degradation and Stability, 79 (2003) 371-383.
- [19] A.C. Tavares, J.V. Gulmine, C.M. Lepienski, et L. Akcelrud. The effect of accelerated ageing on the surface mechanical properties of polyethylene. Polymer Degradation and Stability, 49(2) (1995) 251-262.

- [20] Richaud E. Durabilité des géotextiles en polypropylène, PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2006.
- [21] R. Dossogne, Polyéthylène haute densité PE - HD, A 3 315. Traité Plastiques et Composites. Techniques de l'ingénieur (1996).
- [22] R. M. Koerner, A. E. Lord et A.H. Hsuan, Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation, *Geotextiles and Geomembranes* 11 (1992) 151-183.
- [23] J. Verdu. Vieillissement oxydant des polymères – aspects cinétiques. Mécanique et Ingénierie des Matériaux. Edition Lavoisier, 2012.
- [24] H. L. Jessberger, G. Heibrock. Development of a safety concept for landfill linear systems. In : August H., Holzlohner U., Meggyes T. Edition, *Advanced Landfill Systems* (1997) 101-109.
- [25] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, et P. Courtois. Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: stabilizer consumption and lifetime prediction. *Polymer degradation and stability*, 40(3) (1993) 399-409.
- [26] Y. Hsuan et M. Li. Temperature and pressure effects on the oxidation of high-density polyethylene geogrids. *Geotextiles and Geomembranes*, 23 (2005) 55-75.
- [27] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu. Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères. *Matériaux & Techniques*, 95(3) (2007) 167-177.
- [28] J. Verdu, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin. Methodology of lifetime prediction in polymer aging, *Journal of Testing & Evaluation (ASTM)*, 35 (2007) 289-296.
- [29] B. Fayolle. Fragilisation du polypropylène induite par oxydation. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2001.
- [30] L. Achimsky. Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 1996.
- [31] L. Audouin, S. Girois, L. Achimsky, J. Verdu. Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films. *Polymer Degradation and Stability*, 60 (1998) 137-143.
- [32] N. Khelidj. Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2006.
- [33] J. Tireau. Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [34] J. Luston. Physical loss of stabilizers from polymers. G. Scott Ed., *Development in Polymer Stabilization-2*, Applied Science Publishers, (1986) 185-240.
- [35] R. K. Rowe, H. P. Sangam, C. B. Lake. Evaluation of HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner. *Canadian Geotechnical Journal*, 40 (2003) 536-550.
- [36] R. K. Rowe. Long term performance of contaminant barrier systems. *Geotechnique*, 5 (2005) 631-678.
- [37] Y. G. Hsuan & R. M. Koerner. Long term durability of HDPE geomembrane: Part I: depletion of antioxidant. GRI Report, (1995) 16-35.
- [38] Y. G. Hsuan & R. M. Koerner. Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene géomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, ASCE*, 124 (1998) 532-541.
- [39] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin et J. Verdu. Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 2004-2014.

- [40] M. Lundback, M. S. Hedenqvist, A. Matozzi, U. W. Gedde. Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 91(7) (2006) 1571-1580.
- [41] B. Fayolle & J. Verdu. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur*, 108 (2005)1-19.
- [42] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, et J. Verdu. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer degradation and stability*, 49(2) (1995) 251–262.
- [43] R. K. Rowe, S. Rimal, H. Sangam. Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures. *Geotextiles and Geomembranes* 27 (2009) 137-151.
- [44] X. Colin, J. Verdu, B. Rabaud. Stabilizer Thickness Profiles in Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water Disinfected by Bleach. *Polymer Engineering and Science* (2011) 1541-1549.
- [45] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin et J. Verdu. *Matériaux et Techniques* n°11-12 (2002) 3.
- [46] K. Moller, T. Gevert, A. Holmstrom. Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier. *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 69-74.
- [47] P. D. Calvert et N. C. Billingham. Loss of Additives from Polymers: A Theoretical Model, School of Molecular Sciences. *Journal of Applied Polymer Science*, 24 (1979) 357-370.
- [48] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu. Review: Degradation induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science* 43 (2008) 6999-7012.
- [49] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd. Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [50] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, B. Rabaud, F. Martin et F. Bourguine. Ageing of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. *Polymer Engineering and Science* (2009) 1429-1437.
- [51] M. Bertoldo et F. Ciardelli. Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer*, 45(26) (2004) 8751–8759.
- [52] G. Dörner et R. W. Lang, Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD-II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures. *Polymer Degradation Stability* 62 (1998) 431-440.
- [53] N. Haider et S. Karlsson. Loss and transformation products of the aromatic antioxidants in mdpe film under long-term exposure to biotic and abiotic conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (2002) 974–988.
- [54] P. Gisjman, *Applied plastics engineering handbook*, Myer Kutz Edition, 2011.
- [55] E. Richaud. Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *European Polymer Journal* 49 (2013) 2223-2232.
- [56] M.J. Galotto, A. Torres, A. Guarda, N. Moraga, J. Romero. Experimental and theoretical study of LDPE versus different concentrations of Irganox 1076 and different thickness. *Food Research International* 44 (2011) 566-574.
- [57] J.K. Han, J. Miltz, B.R. Harte, J.R. Giacini, et J.I. Gray. Loss of 2-tertiary-butyl-4-methoxy phenol (bha) from high-density polyethylene film. *Polymer Engineering and Science*, 27 (2004) 934–938.

- [58] K. Möller et T. Gevert. A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using FTIR and UV spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 61 (1998) 1149–1162.
- [59] M. Ghaffari, V. Ahmadian. Investigation of antioxidant and electron beam radiation effects on the thermal oxidation stability of low-density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (2007) 1666–1670.
- [60] E. Epacher, E. Fekete, M. Galheitner, B. Pukanszky. Chemical reactions during the processing of stabilized PE: 1. Discolouration and stabilizer consumption. *Polymer Degradation and Stability* 63 (1999) 489–497.
- [61] G. Camino. Dégradation et stabilisation des polymères. Groupe Français d'études et d'applications des polymères. Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, 11 (1996) 439–466.
- [62] J.L. Bolland et G. Gee. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Transactions of the Faraday Society*, 42 (1946) 244–252.
- [63] J.L. Bolland et G. Gee. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society*, 42 (1946) 236–243.
- [64] Pospisil J. Chemical and photochemical behaviour of phenolic anti-oxidants in polymer stabilisation: a state of the art report, part I & II. *Polymer Degradation and stability*, 40 (1993) 217–232.
- [65] H. Zweifel. Effect of stabilization of polypropylene during processing and its influence on long term behaviour under thermal stress. *Polymer Durability Degradation, Stabilization and Lifetime prediction*, American Chemical Society 1996.
- [66] E. T. Denisov. Polymer oxidation and antioxidant action, in *Handbook of Polymer Degradation*, S. Halim Hamid Edition, Chap.8 (2002) 383–419.
- [67] Y. Kamiya et E. Niki. Aspects of degradation and stabilization of polymers, chap. Oxidative Degradation, H.H.G.Jellinek Edition, (1978) 79–147.
- [68] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 80 (2003) 67–74.
- [69] J. G. Calvert, J. N. Pitts. *Photochemistry*. John Wiley and Sons Inc., (1966) 8150–827.
- [70] J. H. Adams et J. E. Goodrich. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 8 (5) (1970) 1269–1277.
- [71] M. Iring, F. Tüdös, Zs. Fodor, T. Kelen. The thermo-oxidative degradation of polyolefines – Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase. *Polymer Degradation and Stability*, 2 (1980) 143–153.
- [72] F. Gugumus. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 20: Additional product yields on bimolecular hydroperoxide decomposition with an alcohol group. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1346–1355.
- [73] F. Tüdös, M. Iring, et T. Kelen. Oxidation of polyolefins. In *Proceeding of the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*, A.V. Patsis Edition, 1 (1985).
- [74] N. Khelid. Vieillissement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucléaire. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2006.
- [75] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, et J. Lacoste. Ageing of epdm - 2. role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation. *Polymer. Degradation and Stability*, 60 (1998) 321–331.
- [76] J. Mallégo. Nuclear Instruments and Methods. In *Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185 (2001) 283–293.



- [77] S. Korcek, J.H.B. Chenier, J.A. Howard, K.U. Ingold. Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XXI. Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants with carbon-hydrogen bond strengths. *Canadian Journal of Chemistry*, 50 (14) (1972) 2285-2297.
- [78] P. Gijsman et J. Samper. The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 58 (1997) 55-59.
- [79] C. Decker, F.R. Mayo et H. Richardson. Ageing and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene-propylene copolymers. *Journal of Polymer Science* 11 (1973) 2879-2898.
- [80] M. Fontanille et Y. Gnanou. *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod Edition. 2010.
- [81] M. Gardette, A. Perthue, J-L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukanszky, S. Therias. Photo- and thermo-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2383-2390.
- [82] F. Gugumus. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE-LD processing. *Polymer Degradation and Stability* 67 (2000) 35-47.
- [83] D.J. Carlsson, J. Lacoste. A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 32 (1991) 377-386.
- [84] K. Jacobson. Determination of spatial distribution of oxidation products in ultra-high molecular weight polyethylene by staining with sulphur dioxide or hydrochloric acid. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 448-456.
- [85] T. J. Henman. Characterisation of oxidized polyolefines by reaction with sulphur dioxide. *Developments in Polymer Degradation*, N. Grassie Edition, (1987) 107-145.
- [86] J. L. Gardette et J. Lemaire. Advantages and Limits of Hydroperoxide Titration Methods in Solid Polymers. *Polymer Photochemistry*, 7 (1986) 409-416.
- [87] D. J. Carlsson, R. Brousseau et D. M. Wiles. Reactions of Sulfur Dioxide with Oxidized Polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, 15 (1986) 67-79.
- [88] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu. Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene. *Polymer testing* 25 (2006) 829-838.
- [89] J. Mallécol, D.J. Carlsson, et L. Deschenes. A comparison of phenolic antioxidant performance in hdpe at 32-80°C. *Polymer Degradation and Stability*, 73 (2001) 259-267.
- [90] J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki et D. M. Wiles. Polyethylene hydroperoxide decomposition products. *Polymer Degradation and Stability*, 34 (1991) 309-323.
- [91] I. A. Tutorskii, L. V. Sokolova, A. L. Izyumnikov, S. V. Novikov, Ye. A. Troyanov, S. S. Pestov, T. V. Semenova. Interaction of polybutadiene with iodine. *Vysokomol. Soyed*, 3 (1976) 669-674.
- [92] M. Hicks, J. Gebicki. A Spectrophotometric Method for the Determination of Lipid Hydroperoxides. *Analytical Biochemistry* 99 (1979) 249-253.
- [93] J. F. Pilichowski, J. Lacoste, J. Mallécol, E. Michel et F. Delor. Modification de Polymères par Traitements Gazeux – I. Polymères Alcools, Polymères Acides. *European Polymer Journal*, 33(10-12) (1997) 1591-1599.
- [94] D. Srivastava, P. Kumar et G. N. Mathur. Thermo-oxidative degradation studies of ternary blends of polyethylene. *Advanced in Polymer Technology*, 23(1) (2004) 59-70.
- [95] W. D. Domke et H. Steinke. Oxidative structures in polyolefins: FTIR method of quantitative determination. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 24 (1986) 2701-2705.

- [96] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, E. Battistel. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (11) (2006) 2775-2785.
- [97] R. Setnescu, S. Jipa, et Z. Osawa. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins–i. thermal-induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 60 (1988) 377–383.
- [98] S. Chambon. Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques. PhD thesis Université Blaise Pascal, 2006.
- [99] V. Ollier-Dureault B. Gosse. Photooxidation of Anhydride-Cured Epoxies: FTIR Study of the Modifications of the Chemical Structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (1998) 1221–1237.
- [100] B. Mailhot, N. Jarroux, J.-L. Gardette. Comparative analysis of the photo-oxidation of polystyrene and poly(a-methylstyrene). *Polymer Degradation and Stability*, 68 (2000) 321-326.
- [101] G. R. Williamson et A. Cervenka. Characterization of low density polyethylene by gel permeation chromatography II. *European Polymer Journal*, 10 (1974) 295-303.
- [102] J. Weon. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer degradation and stability*, 95 (2010) 14-20.
- [103] F. Khabbaz, A. C. Albertsson et S. Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 63 (1999) 127-138.
- [104] O. Saito. The radiation chemistry of macromolecules., M.Dole Edition. Vol. I, Chap. 11, p.223 (1972).
- [106] U.W. Gedde et M. Ifwarson. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *Polymer Engineering Science*, 30(4) (1990) 202–210.
- [107] J. Verdu. Vieillissement des plastiques. Afnor Technique 1984.
- [108] T. Kelen. *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold Edition, (1983) 211.
- [109] J. Mallégo, D.J. Carlsson, L. Deschênes. Post gamma irradiation reactions in vitamin E stabilised and unstabilised HDPE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 185 (2001) 283-293.
- [110] S. Humbert. Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [111] T. Kagiya, S. Nishimoto, Y. Watanabe et M. Kato. Importance of the amorphous fraction of polypropylene in the resistance to radiation-induced oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability* 12 (1985) 261-275.
- [112] H. Marand, A. Alizadeh, R. Farmer, R. Desai et V. Velikov. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 2. poly(arylene ether ether ketone). *Macromolecules*, 33 (2000) 3392–3403.
- [113] C. Hedesiu, D. E. Demco, R. Kleppinger, A. A. Buda, B. Blumich, K. Remerie et V. M. Litvinov. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene. *Polymer* 48 (2007) 763-777.
- [114] H. Zhou et G. L. Wilkes. Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from d.s.c., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology. *Polymer*, 38(23) (1997) 5735-5747.

- [115] N. Alberola, J.Y. Cavaille et J. Perez. Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics Edition*, 28 (1990) 569-586.
- [116] X. Colin, C. Monchy-Leroy, J. Verdu. Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples. *Radiation Physics and Chemistry* 80 (2011) 895-901
- [117] K.H. Nitta and A. Tanaka. Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes. *Polymer*, 42 (3) (2001) 1219-1226.
- [118] Q. Fu, Y. Men, G. Strobl. A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene Q. *Polymer*, 44 (2003) 1941-1947.
- [119] L. Douminge. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. PhD thesis, Université de la Rochelle, 2010.
- [120] Y. C. Hsu, M. P. Weir, R. W. Truss, C. J. Garvey, T. M. Nicholson et P. J. Halley. A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement. *Polymer*, 53 (2012) 2385-2393.
- [121] B. Fayolle, L. Audouin et J. Verdu. Oxidation induced embrittlement in propylene – a tensile testing study. *Polymer Degradation and Stability*, 70 (2000) 333-340.
- [122] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, et L. Mandelkern. Tensile properties of crystalline polymers: Linear polyethylene. *Macromolecules*, 27 (1994) 5297-5310.
- [123] C. Devilliers. Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage : Application à la durabilité d'une canalisation sous pression. PhD thesis, Ensam ParisTech, 2011.
- [124] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 231-238.
- [125] Y. G. Hsuan, R. M. Koerner et A. E. Lord Jr. Stress-cracking resistance of high density polyethylene géomembranes. *Journal of Geotechnical Engineering*, 119 (11) (1993).
- [126] J. M. Haudin et C. G'sell. Introduction à la mécanique des polymères. Structure et morphologie des polymères semi-cristallins, C. G'sell et J.M. Haudin Edition, Institut National Polytechnique de Lorraine (1995) 97-115.
- [127] J.-P. Mercier et E. Maréchal. Chimie des Polymères – Synthèse, réactions, dégradations, *Traité des Matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [128] B.H.C. Choi, Z. Zhou, A. Chudnovsky, S.S. Stivala, K. Sehanobish, et C.P. Bosnyak. Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modeling. *International Journal of Solids and Structures*, 42 (2005) 681-695.
- [129] B. Fayolle, L. Audouin, G. A. George et J. Verdu. Macroscopic heterogeneity in stabilized polypropylene thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 77 (2002) 515-522.
- [130] A. Blaise. Caractérisation microstructurale d'un PEHD semi-cristallin déformé, par tomographie X et diffraction de lumière polarisée. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [131] A. Pawlak. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. *Polymer*, 48 (2007) 1397-1409.
- [132] A. Pawlak et A. Galeski. Cavitation during tensile drawing of annealed high-density polyethylene. *Polymer*, 51 (2010) 5771-5779.

# CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'objectif de ce chapitre est, d'une part de présenter le matériau étudié, sa mise en forme ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles il a été soumis et, d'autre part, de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les évolutions chimiques, physico-chimiques, microstructurales et mécaniques du polyéthylène lors de différents vieillissements.

## 1. Présentation du matériau étudié

Afin de faciliter l'analyse du vieillissement du PE et négliger les phénomènes de diffusion de l'oxygène au sein du polymère, des films minces de polyéthylène plus spécifiquement en PE 80, ont été étudiés.

La poudre de PE80 pur, c'est-à-dire sans stabilisants, fournie par la société BOREALIS, a été utilisée pour la préparation de ces films. La dénomination PE80 désigne un grade de PE ayant la capacité de résister à des pressions internes de 8 bars pendant 50 ans. La mise en forme de ces films a été réalisée à l'aide d'une presse Gibrite chauffée à 190°C sous 240 bars pendant 90 secondes, en plaçant environ 3g de PE 80 entre deux films de téflon, suivie d'un refroidissement à l'air ambiant. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m} \pm 20\mu\text{m}$ . Les propriétés physico-chimiques initiales sont présentées dans le Tableau II-1.

	PE 80
Densité*	0,932 $\pm$ 0,01
Température de fusion** (°C)	127,84 $\pm$ 1
Taux de cristallinité** (%)	53 $\pm$ 3
Masse moléculaire moyenne en poids*** (kg.mol <sup>-1</sup> )	120 $\pm$ 10
Masse moléculaire moyenne en nombre*** (kg.mol <sup>-1</sup> )	78 $\pm$ 10

Tableau II.1 : Propriétés des films obtenus à partir des poudres de PE80.

\*données issues de Richaud *et al.* [1].

\*\*Mesurés par calorimétrie différentielle à balayage avec une vitesse de montée en température de 1°C/min sous atmosphère inerte.

\*\*\*Mesurées par chromatographie d'exclusion stérique à 145°C dans le 1,2,4 trichlorobenzène avec un système chromatographique équipé d'une triple détection (Viscosimètre, Indice de réfraction et Laser).

Pour les besoins de l'étude et éviter tout phénomène d'oxydation, les films ont été conservés à une température de 4°C à l'abri de la lumière avant et après le vieillissement.

## 2. Essais de vieillissement

Les essais ont été effectués en étuves ventilées de type MPC à 6 températures différentes : 80, 90, 100, 110, 120 et 140°C. La variation de température autour de la valeur moyenne dans ces enceintes est mesurée à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Certains vieillissements ont été réalisés en l'absence d'oxygène, à l'intérieur d'une cloche sous vide à 120°C. Tous les échantillons de PE ont été placés dans des coupelles en aluminium.

Après avoir présenté le matériau initial et les conditions de vieillissement utilisées, nous poursuivrons ce chapitre avec un descriptif des différentes méthodes de caractérisation ayant permis d'effectuer une étude multi-échelle des films de PE vieillis dans les conditions citées.

## 3. Méthodes de suivi du vieillissement

Dans cette première partie, les méthodes de caractérisations chimiques utilisées pour identifier et quantifier les différentes espèces formées lors de la thermo-oxydation du PE vont être présentées. Les variations de la composition chimique ont été suivies par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie ultraviolet et par calorimétrie différentielle à balayage.

### 3.1 Evolution de la structure chimique

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) permet, à partir de la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer une analyse qualitative et quantitative des fonctions chimiques présentes au sein du polymère. La concentration en groupements fonctionnels est reliée à l'absorbance des bandes spectrales par la loi de Beer-Lambert :

$$DO = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Equation II.1}$$

Où  $C$  représente la concentration en espèces absorbantes (en  $\text{mol.kg}^{-1}$ )

$l$  est l'épaisseur de l'échantillon (en cm)

$\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

$DO$  est la densité optique ou absorbance.

On obtient alors :

$$C = \frac{DO}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{Equation II.2}$$

Les analyses par spectroscopie infrarouge peuvent être réalisées en mode transmission (le faisceau traverse l'échantillon) ou en mode réflexion totale atténuée (le faisceau est réfléchi

par l'échantillon, après avoir traversé un cristal). Etant donné que les échantillons analysés sont des films minces, les analyses IRTF ont été réalisées en mode transmission. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Frontier de Perkin Elmer piloté par le logiciel d'acquisition Spectrum. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . La résolution spectrale est de 4  $\text{cm}^{-1}$  et pour chaque spectre réalisé, 32 enregistrements (scans) sont accumulés. Les spectres sont enregistrés en mode absorbance.

Il a été établi que l'oxydation du PE était responsable de la formation de deux groupements principaux [2]:

- les hydroxyles centrés à 3400  $\text{cm}^{-1}$
- les carbonyles centrés à 1718  $\text{cm}^{-1}$ .

L'absorbance, au cours du temps, de ces groupements fonctionnels a pu être déterminée par IRTF (Figure II.1) en mesurant les hauteurs à 3400  $\text{cm}^{-1}$  et 1718  $\text{cm}^{-1}$  des différents spectres :

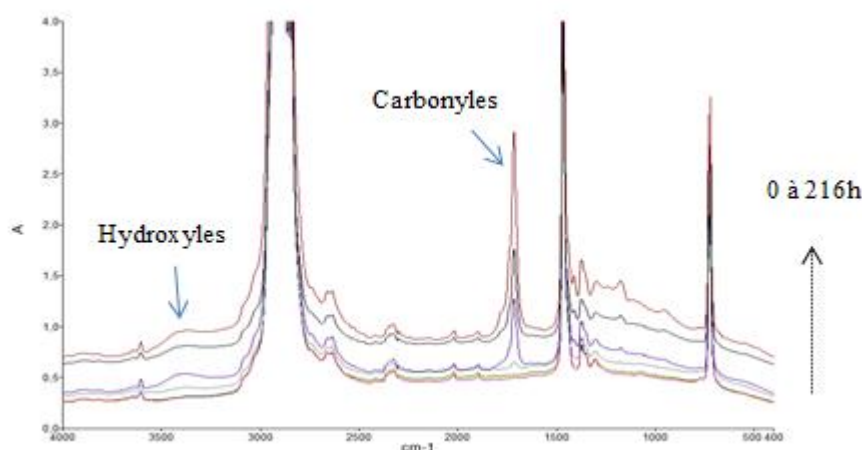


Figure II.1 : Spectres IRTF du PE80 thermo-oxydé à 100°C jusqu'à 216h.

Afin d'appliquer la loi de Beer-Lambert, il est nécessaire au préalable d'estimer les coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ). A titre d'exemple, quelques valeurs tirées de la littérature sont présentées dans le Tableau II-2.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Composé	$\epsilon$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
3400	Hydroxyles	70 [2]
3410	Hydroperoxydes	90 [3]
1718	Carbonyles	300 [2]
1700	Acides Insaturés	680 [4]
1713	Acides saturés	680 [4]
1705	Cétones Insaturées	300 [5]
1719	Cétones Saturées	300 [5]

1736	<b>Aldéhydes</b>	155 [4]
1738	<b>Esters</b>	590 [6,7]
1773	<b>γ Lactones</b>	720 [8]
888	<b>Vinylidènes</b>	160 [5,9]
910	<b>Vinyles</b>	120 [9,10]
965	<b>Trans-vinylènes</b>	100 [9,10]

*Tableau II.2 : Récapitulatif du nombre d'onde et du coefficient d'extinction molaire des principales espèces chimiques apparaissant au cours de la dégradation oxydative du PE.*

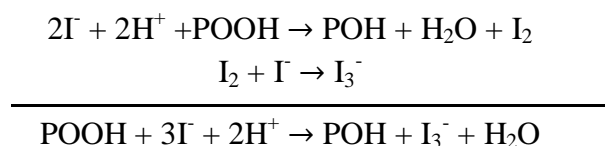
De plus, dans le but d'affiner ces résultats à l'échelle moléculaire, la spectroscopie IRTF a été couplée à des traitements chimiques.

### 3.1.1 Analyse des hydroperoxydes (POOH)

L'analyse des hydroperoxydes (POOH) est relativement compliquée notamment parce qu'il est difficile de doser des espèces thermiquement instables [11] et d'autre part parce qu'il est impossible de doser directement ces composés en IRTF [7]. Il existe plusieurs méthodes de titration de ces espèces [12,13,14,15,16,17,18,19] mais seules trois d'entre elles seront présentées ici.

#### ➤ Dosage iodométrique

La méthode par iodométrie repose sur la réduction des composés hydroperoxydes par les ions iodure ( $I^-$ ) en milieu acide pour former des ions triiodure ( $I_3^-$ ), selon la réaction suivante [20,21] :



Les ions  $I_3^-$  absorbent à 355 nm et peuvent être donc dosés directement par spectroscopie UV, avec le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon = 25000 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [22], en utilisant l'équation suivante :

$$[I_3^-] = \frac{DO_{I_3^-}}{\epsilon_{I_3^-} \cdot l} = \frac{n_{I_3^-}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_{POOH}}{V_{\text{solution}}} \quad \text{Equation II.3}$$

Avec  $[I_3^-]$  la concentration de ions triiodure

$DO_{I_3^-}$  la densité optique des ions triiodure à 355nm

$\epsilon_{I_3^-}$  le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon_{I_3^-} = 25000 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

$l$  la largeur de la cuve d'absorbance (1 cm)

$n_{I_3^-}$ ,  $n_{POOH}$  le nombre de mole des ions triiodure et hydroperoxydes respectivement  
 $V_{solution}$  le volume de la solution ( $36 \text{ cm}^3$ )

La Figure II.2 décrit l'évolution de l'absorbance UV des ions triiodure au cours du temps de vieillissement à  $100^\circ\text{C}$  à  $355 \text{ nm}$ .

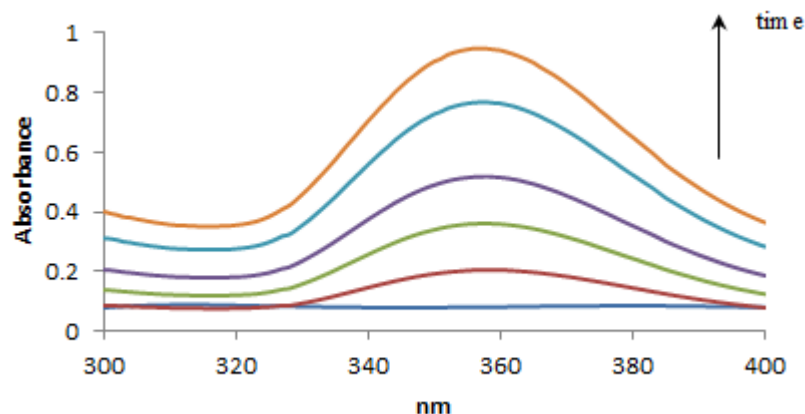


Figure II.2 : Spectre UV du PE vieilli à  $100^\circ\text{C}$  de 6 à 216h après traitement iodométrique.

Les  $I_3^-$ , produits en quantité égale aux POOH consommés, permettent d'obtenir la concentration en POOH déterminée par la formule suivante :

$$[\text{POOH}] = \frac{[I_3^-] \cdot V_{solution}}{V_{polymère}} = \frac{[I_3^-] \cdot V_{solution} \cdot \rho_{PE}}{m_{PE}} \quad \text{Equation II.4}$$

Avec  $m_{PE}$  la masse du film et  $\rho_{PE}$  la densité du PE analysé.

Afin d'analyser un polymère par iodométrie, il faut soit dissoudre ce dernier dans un solvant, soit faire diffuser un réactif à travers l'échantillon. Etant donné que le PE n'est soluble qu'à haute température, la méthode par diffusion a été utilisée. Pour faciliter la diffusion des ions triiodure dans la phase amorphe du polymère, les échantillons ont préalablement été soumis à des phénomènes de gonflement dans un solvant : l'isopropanol [20,23].

Le mode opératoire suivant a été employé : les échantillons, d'une masse d'environ 10 mg, ont été placés dans 7 ml d'un mélange 10:1 d'isopropanol (fourni par Fisher Scientific - qualité analytique) et d'acide acétique (fourni par VWR - qualité analytique). Aussitôt le point d'ébullition du mélange atteint, 4 ml de solution saturée à 200 g/l de NaI dans de l'isopropanol ont été ajoutés dans le ballon contenant la solution réactive et le film de PE à l'aide d'une seringue. Cette solution de NaI dissous a soigneusement été préparée à l'abri de la lumière. Après 15 minutes de réaction, la solution a été refroidie par une trempe de 25 ml d'eau distillée. L'absorption UV a ensuite été lue avec un "blanc" (même mélange sans le polymère) comme référence, dans des cuves de 1 cm d'épaisseur.



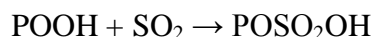
Le spectrophotomètre UV employé est un Perkin Elmer Lambda 35. On a étudié un domaine de longueur d'onde s'étendant de 300 à 400 nm. Les essais ont été répétés deux fois pour une même solution et pour chaque échantillon.

Il a été vérifié que l'iodure n'était pas le réactif limitant. Dans ces conditions, pour les POOH du PE, la réaction permet une analyse quantitative [24].

Cependant, cette méthode présente certains inconvénients. En effet, la réaction entre les ions iodure et les hydroperoxydes au sein du PE oxydé doit se faire sous atmosphère inerte [10,20]. L'élévation de la température que requiert cette technique en présence d'oxygène conduirait à l'oxydation du matériau et donc à une surestimation de la concentration en hydroperoxydes. De plus, selon certains auteurs, l'iode est connu pour réagir sur les doubles liaisons [25,26].

➤ *Traitement chimique par le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>*

Le massif des hydroxyles (O-H) compris entre 3200 et 3600 cm<sup>-1</sup> en spectroscopie IRTF contient différentes espèces telles que des hydroperoxydes, des alcools et des acides carboxyliques. Dans le but d'isoler l'amorceur de l'oxydation du PE, c'est-à-dire les hydroperoxydes, un traitement chimique à base de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), permettant de réduire ces derniers en hydrosulfates, a été réalisé [5]:



Equation II-5

La réduction des hydroperoxydes génère principalement l'apparition de 4 pics, correspondant aux hydrosulfates, à 1177 cm<sup>-1</sup> (S(=O)<sub>2</sub>), 1050 cm<sup>-1</sup> (S=O), 910 cm<sup>-1</sup> (S-O-C) et 593 cm<sup>-1</sup> (C-S) comme présentés sur la Figure II.3. Cependant, seul le pic à 1050 cm<sup>-1</sup> a été utilisé pour calculer la concentration en hydroperoxydes, car il est le seul commun à plusieurs études de la littérature [5,14,18].

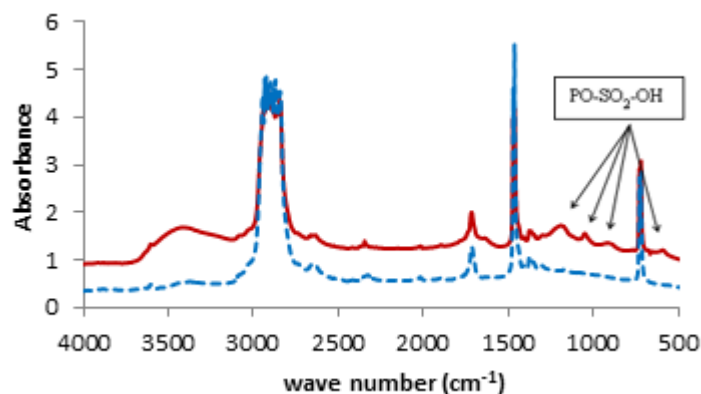
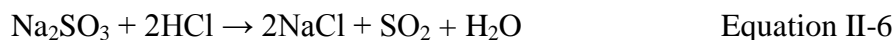


Figure II.3 : Spectres IRTF de films de PE oxydés à 100°C pendant 216h, avant (ligne pointillée) et après (ligne continue) le traitement par SO<sub>2</sub>.

Pour ce traitement, les films de PE vieillis ont été placés sur une plaque de céramique, dans un dessiccateur, au-dessus de la solution réactive, sous hotte aspirante. Le traitement a duré une semaine, afin d'assurer la réduction totale des hydroperoxydes.

Le dioxyde de soufre a été généré par la réaction suivante :



Les quantités de sulfate de sodium et d'acide chlorhydrique ont été ajoutées afin de libérer suffisamment de dioxyde de soufre gazeux par rapport à la capacité volumique du dessiccateur utilisé. Sachant que le volume du dessiccateur est d'environ 11 litres et que la densité de  $\text{SO}_2$ , correspondant à la température sous la hotte, est de  $2,57 \text{ kg/m}^3$ , la masse de  $\text{SO}_2$  à former est alors de 28 g.

D'après l'équation II-5,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  et  $\text{SO}_2$  sont en proportion équimolaire, la masse de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  est donc de 56 g. De plus, il est nécessaire d'utiliser deux moles de  $\text{HCl}$ , à 35% fourni par VWR, par rapport à  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  et donc 23 ml. Une trentaine d'échantillons de PE, d'environ 7 mg, ont été placés dans le dessiccateur.

Enfin, étant donné que la réaction II-3, selon certains auteurs, ne serait pas totale [13,16,18], et compte tenu du nombre important d'échantillons et de l'étanchéité incertaine du dessiccateur dans le temps, nous avons doublé les quantités des réactifs, afin que l'ensemble des hydroperoxydes présents réagissent avec le dioxyde de soufre.

L'inconvénient majeur de cette méthode repose sur l'incertitude de la diffusion du dioxyde de soufre à travers le film de PE.

Enfin dans cette étude, la valeur moyenne du coefficient d'extinction molaire des hydrosulfates  $\epsilon_{\text{hydrosulfates}}$  a été calculée du fait de la variabilité observée dans la littérature [14,19,20]. Elle a été déterminée à partir de la concentration en hydroperoxydes déterminée par iodométrie sur des films de PE vieillis 72 heures à  $100^\circ\text{C}$ , 48 heures à  $110^\circ\text{C}$  et 24 heures à  $120^\circ\text{C}$ . En faisant l'hypothèse que la concentration en hydroperoxydes déterminée par iodométrie pour ces trois vieillissements est égale à celle dosée par le dioxyde de soufre, on a alors :

$$\epsilon_{\text{hydrosulfates}} = \frac{[\text{POOH}] \cdot l}{\text{DO}_{\text{hydrosulfates}}} \quad \text{Equation II.7}$$

Avec  $[\text{POOH}]$  la concentration en hydroperoxydes déterminée par iodométrie,  $l$  est l'épaisseur des films analysés par le dioxyde de soufre et  $\text{DO}_{\text{hydrosulfates}}$  est l'absorbance des hydrosulfates à  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . Une valeur moyenne de  $160 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  a été obtenue.

#### ➤ Calorimétrie Différentielle à Balayage Modulée (MDSC)

Afin de doser les hydroperoxydes (POOH), la calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC) a été employée par différents auteurs dont Ouldmetidji *et al.* [15] dans le cas du polystyrène et d'élastomères, et Mallégol *et al.* [21] pour des huiles. Pour ces

matériaux, les thermogrammes présentent un exotherme compris entre 100 et 200°C attribué à la thermolyse des hydroperoxydes.

Cet exotherme a également été mis en évidence par l'analyse MDSC des films de PE oxydés. La Figure II.4 représente des thermogrammes de notre matériau vieilli à 100°C à différents temps de vieillissement allant de 72h à 408h. A titre d'exemple, à 288h l'exotherme de décomposition des hydroperoxydes à une enthalpie d'environ 24 J/g. De plus, le maximum de l'exotherme se déplace vers les basses températures avec l'augmentation du temps de vieillissement, ce qui signifierait qu'il y aurait deux types de décomposition des hydroperoxydes : uni- et bimoléculaire.

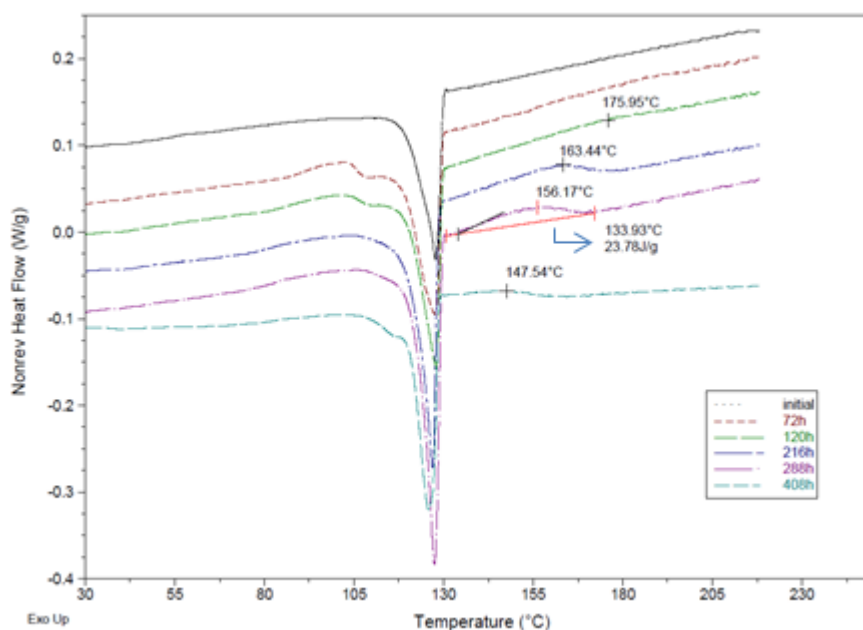


Figure II.4: Thermogrammes de PE vieilli à 100°C au cours du temps.

Les avantages de la MDSC par rapport aux différentes techniques de dosages des POOH décrites précédemment semblent évidents : elle est facile à mettre en œuvre et est quantitative, car on ne sous-estime pas la concentration en hydroperoxydes liée à des problèmes d'accessibilité des réactifs (à l'inverse des traitements gazeux) ou de décomposition thermique partielle des POOH (à l'inverse des méthodes colorimétriques) [15,20]. La prise en compte de l'exotherme de la thermolyse garantit une grande sensibilité des mesures [21].

L'analyse thermique modulée offre une possibilité de dosage, car elle permet de s'affranchir du problème de la superposition de la fusion du PE ( $T_f \sim 132^\circ\text{C}$ ) et de l'exotherme lié à la décomposition des hydroperoxydes [20].

Le principe est de soumettre l'échantillon à une rampe de température sinusoïdale [15] :

$$T_{(t)} = T_0 + a.t + b.\cos 2\pi t/\tau \quad \text{Equation II.8}$$

où :  $a$  est la pente en température ( $^{\circ}\text{C.s}^{-1}$ ).  
 $b$  est l'amplitude de la modulation ( $^{\circ}\text{C}$ ).  
 $\tau$  est la période de la modulation (s).

Le signal peut alors être décomposé en deux composants :

- Le flux Réversible (Rev) correspondant aux phénomènes réversibles ( $T_g$ , fusion).
- Le flux Non Réversible (Non Rev) correspondant aux réactions irréversibles (fusion incomplète des cristallites, réactions chimiques, évaporation de solvant, perte de masse, réticulation ...), et permet notamment d'accéder à la chaleur de décomposition des hydroperoxydes.

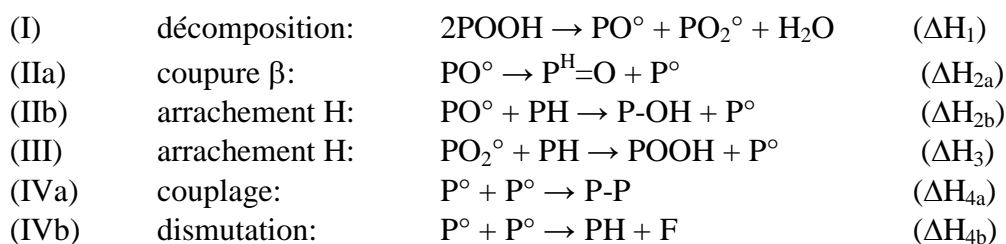
La séparation de ces deux composants est optimisée en mode « heat only » à la condition qu'au moins 5 cycles de modulation de température soient réalisés dans la plage de températures où les phénomènes ont lieu. La fusion du PE s'étalant sur une plage de  $50^{\circ}\text{C}$  environ, et la rampe ayant été choisie égale à  $1^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ , la période a été fixée à 60 s. L'amplitude ( $0,159^{\circ}\text{C}$ ) a alors été déterminée par une table double entrée en fonction des valeurs de la rampe et de la période. Les essais ont été réalisés avec un appareil MDSC Q1000 (TA Instruments) sous un flux d'azote de  $50 \text{ ml.min}^{-1}$ . Des échantillons de masse de l'ordre de 5 mg, placés dans des coupelles serties en aluminium, ont été chauffés de 20 à  $210^{\circ}\text{C}$  avec ces paramètres de modulation.

La concentration des hydroperoxydes correspond au rapport de l'enthalpie expérimentale et théorique selon l'équation suivante [20] :

$$[POOH] = \frac{\Delta H_{\text{expérimentale}}}{\Delta H_{\text{théorique}}} \quad \text{Equation II.9}$$

Avec  $\Delta H$  expérimentale correspondant à l'enthalpie de l'exotherme entre  $133^{\circ}\text{C}$  -  $200^{\circ}\text{C}$  sur le flux irréversible en (J/g). L'enthalpie théorique ( $\Delta H_{\text{théorique}}$ ) a été calculée à partir de l'énergie totale de dissociation des hydroperoxydes basée sur des données thermodynamiques comme présenté ci-dessous.

La décomposition des hydroperoxydes qui est supposée être bimoléculaire s'inscrit dans le schéma mécanistique suivant [15,20] :



Dans ce mécanisme, deux POOH sont décomposés et un est généré. La chaleur totale du processus correspond donc à celle de décomposition d'un POOH et est donnée par :

$$\Delta H_{\text{théorique}} = \Delta H_1 + \alpha_2 \Delta H_{2a} + (1 - \alpha_2) \Delta H_{2b} + \Delta H_3 + \alpha_4 \Delta H_{4a} + (1 - \alpha_4) \Delta H_{4b}$$

Equation II.10

avec  $\alpha_2 = 0,7$  et  $\alpha_4 = 0,5$ .

L'enthalpie théorique de la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes, a été calculée à partir des valeurs données dans le Tableau II-3 :

Liaison chimique	Energie de dissociation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
O-O	148
OO-H	376
C-O	341
O-H	460
HO-H	498
>CH-H	393
>CH-CH <sub>2</sub> -	343
>CH-CH<	328
-CH=CH-	(2×) 303

*Tableau II.3 : Energies de liaisons des espèces impliquées dans la décomposition des hydroperoxydes issues de la littérature [27,28].*

Les enthalpies élémentaires  $\Delta H_i$  ont été calculées pour chaque réaction:

Réaction 1 : rupture d'une liaison O-O et d'une liaison OO-H et création d'une liaison HO-H :

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{O-O}} + \Delta H_{\text{OO-H}} + \Delta H_{\text{HO-H}} = 148 + 376 - 498 = 26 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction 2 : rupture d'une liaison >CH-CH<sub>2</sub>- et création d'une liaison C-O :

$$\Delta H_{2a} = \Delta H_{\text{>CH-CH}_2\text{-}} - \Delta H_{\text{C-O}} = 343 - 341 = 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Réaction 3** : l'arrachement d'un hydrogène par un radical conduit à la rupture d'une liaison  $>\text{CH-H}$  et création d'une liaison  $\text{O-H}$  d'un alcool dans le cas de radicaux alkoxy et d'un hydroperoxyde dans le cas d'un radical peroxy :

$$\Delta H_{2b} = \Delta H_{>\text{CH-H}} - \Delta H_{\text{O-H}} = 393 - 460 = -67 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{>\text{CH-H}} - \Delta H_{\text{OO-H}} = 393 - 376 = 17 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

**Réaction 4** : le couplage de radicaux alkyls conduit à la formation d'une liaison  $\text{CH-CH}$  et la dismutation conduit à la création d'une liaison  $\text{CH=CH}$  :

$$\Delta H_{4a} = -\Delta H_{>\text{CH-CH}<} = -328 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{4b} = \Delta H_{-\text{CH=CH}-} = -303 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

La chaleur de réaction globale peut alors être calculée :

$$\Delta H_{\text{théorique}} = -291,2 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

Nous allons maintenant nous intéresser à un autre groupement de produits d'oxydation, les espèces carbonyles.

### 3.1.2 Dosage des espèces carbonyles ( $\text{C=O}$ )

Afin de quantifier ces espèces un traitement gazeux de dérivation a été effectué.

#### ➤ *Traitement chimique par l'ammoniac $\text{NH}_3$*

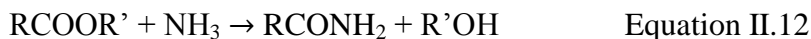
De même que le massif des hydroxyles, celui des carbonyles, compris entre 1600 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  en IRTF, se compose de la superposition de l'absorbance de différents types de composés. Ces espèces carbonyles formées lors de la thermo-oxydation du PE sont les lactones, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques... [3,21]. Dans le but de quantifier chacune de ces espèces carbonyles, un traitement à base d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) a été réalisé.

Ce traitement va agir sur [7,12] :

- les acides carboxyliques en les transformant en carboxylates d'ammonium, ce qui déplace leur bande d'absorption entre 1550-1600  $\text{cm}^{-1}$  :



- les esters en les transformant en amides primaires, ce qui déplace leur bande d'absorption entre 1620-1680  $\text{cm}^{-1}$  :



Les films de PE vieillis ont été placés sur une plaque en céramique dans un dessiccateur, sous vide, au-dessus de la solution réactive durant une semaine, dans le but de réduire la totalité des acides carboxyliques.

L'ammoniac gazeux est obtenu à partir de l'évaporation de l'ammoniac liquide en excès (400ml).

Sur les spectres IRTF des films de PE oxydés, la réduction des acides carboxyliques ( $\text{RCOOH}$ ) se manifeste par une diminution de la bande caractéristique des acides carboxyliques  $\text{RCOOH}$  située dans la région  $1800\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'un pic à  $1555\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des ions carboxylates  $\text{COO}^-$  (Figure II.5). On note également l'apparition d'un épaulement à  $1670\text{ cm}^{-1}$  après le traitement  $\text{NH}_3$ , caractéristique des amides primaires, ce qui atteste de la présence d'esters dans le film oxydé.

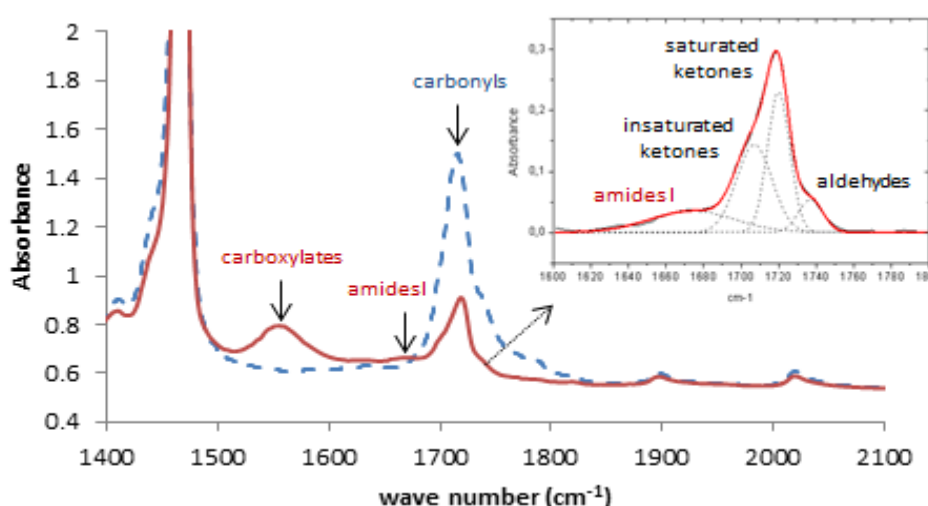


Figure II.5 : Spectres IRTF du PE vieilli à  $100^\circ\text{C}$  pendant 216h avant (pointillé) et après (ligne) traitement au  $\text{NH}_3$ .

Le dosage des acides carboxyliques a été obtenu par soustraction des spectres avant et après dérivation. Le dosage des aldéhydes, des cétones saturées et insaturées et des amides primaires a quant à lui été déterminé à partir des spectres IRTF obtenus après traitement  $\text{NH}_3$ .

Afin de déterminer la concentration de ces différentes espèces carbonylées, il est nécessaire au préalable de calculer le coefficient d'extinction molaire correspondant aux carbonyles et aux carboxylates.

L'absorbance globale correspondant aux carbonyles s'écrit [7]:

$$\text{DO}_{\text{C=O}} = \epsilon_{\text{C=O}} [\text{C=O}] = \epsilon_{\text{cétones}} [\text{cétones}] + \epsilon_{\text{aldéhydes}} [\text{aldéhydes}] + \epsilon_{\text{acides}} [\text{acides}] + \epsilon_{\text{esters}} [\text{esters}] \quad \text{Equation II.13}$$

Ainsi, le coefficient d'extinction molaire moyen ( $\epsilon_{C=O}$ ) dépend à la fois des coefficients d'extinction molaire élémentaires des différents groupes carbonyles, mais aussi de leurs proportions molaires (% mol.) et s'écrit [7]:

$$\epsilon_{C=O \text{ moyen}} = \epsilon_{\text{cétones}} * \%_{\text{mol. cétones}} + \epsilon_{\text{aldéhydes}} * \%_{\text{mol. aldéhydes}} + \epsilon_{\text{acides}} * \%_{\text{mol. acides}} + \epsilon_{\text{esters}} * \%_{\text{mol. esters}}$$

Equation II.14

Le coefficient d'extinction molaire moyen des carbonyles ainsi obtenu est de  $336 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Concernant le coefficient d'extinction molaire des carboxylates, il a été calculé en se basant sur l'hypothèse que la totalité des acides a été convertie en carboxylates. Il est alors obtenu par l'équation suivante :

$$\epsilon_{\text{carboxylates}} = \frac{DO_{\text{carboxylates}}}{DO_{\text{acides}}} * \epsilon_{\text{acides}}$$

Equation II.15

Les coefficients d'extinction molaire des carboxylates et des acides calculés sont respectivement de  $327 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  et de  $680 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Le seul inconvénient de cette méthode de titration des carbonyles est le même que pour tous les traitements gazeux, à savoir l'incertitude sur la diffusion de l'ammoniac au sein des films minces de PE. Cependant, l'efficacité de ce traitement a été vérifiée par de nombreuses études dans la littérature [5,7,12,20].

### 3.2 Evolution à l'échelle macromoléculaire

La formation de groupements carbonyles s'accompagne de coupures de chaînes qui ont été mises en évidence par Chromatographie de Perméation sur Gel à haute température (CPG-HT) aussi appelée Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).

#### 3.2.1 Chromatographie de Perméation sur Gel Haute Température (CPG-HT)

Cette technique est une méthode chromatographique en phase liquide basée sur la séparation des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle permet entre autres de déterminer la distribution en masse des chaînes macromoléculaires. Cette technique nécessite une colonne à phase stationnaire constituée de particules ou d'un gel présentant une structure poreuse. Le mécanisme d'exclusion sphérique repose sur l'équilibre thermodynamique entre le solvant interstitiel dans le volume mort  $V_0$  et le solvant contenu dans le volume poreux  $V_p$ . Le volume d'élution  $V_e$  d'une macromolécule est défini de la manière suivante :

$$V_e = V_0 + KV_p$$

Equation II.16



Avec  $K$  le coefficient de partage qui dépend de la taille et de la topologie de la chaîne macromoléculaire et de la distribution en taille des pores des particules ou du gel.

Les grosses macromolécules, dont le diamètre est supérieur à celui des pores de la phase stationnaire, sont exclues et éluées en priorité au niveau du volume mort  $V_0$ , alors que les petites et moyennes macromolécules s'incluent dans les pores et sont de ce fait éluées plus tardivement ; les solutés sont ainsi élués dans l'ordre inverse des masses molaires. La Figure II.6 présente le principe de la Chromatographie d'Exclusion Stérique.

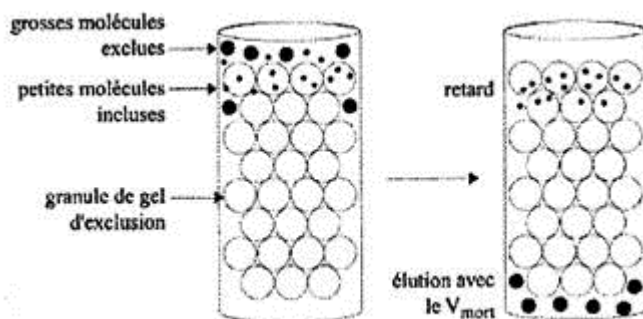


Figure II.6 : Représentation du principe de la chromatographie d'exclusion stérique.

Pour chaque échantillon, les masses moléculaires moyennes en nombre  $M_n$ , en poids  $M_w$  et l'indice de polydispersité  $I_p$  sont mesurées. Le principe de calcul de ces différents paramètres est rappelé dans le Tableau II-4. Les valeurs des masses molaires moyennes en masse et en nombre et l'indice de polydispersité sont déterminés à partir de courbes d'étalonnages universelles de polystyrènes étalons de masses molaires et d' $I_p$  connues.

$M_n$	$M_w$	$I_p$
$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$	$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$	$I_p = \frac{M_p}{M_n}$

Tableau II.4 : Calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$ , en poids  $M_p$  et de l'indice de polydispersité  $I_p$ .

Avec  $n_i$  le nombre de macromolécules ayant un degré de polymérisation  $i$  ( $i$  est le nombre de monomères dans la macromolécule) et  $M_i$  leur masse molaire.

Dans le cas des polymères, une augmentation du temps de rétention traduit une augmentation des faibles masses et donc la présence de coupures de chaîne [29] comme le montre la Figure II.7. En revanche, une augmentation du temps de rétention signifie que des macromolécules de masse plus importante se sont formées ce qui atteste de la présence des phénomènes de réticulation [29].

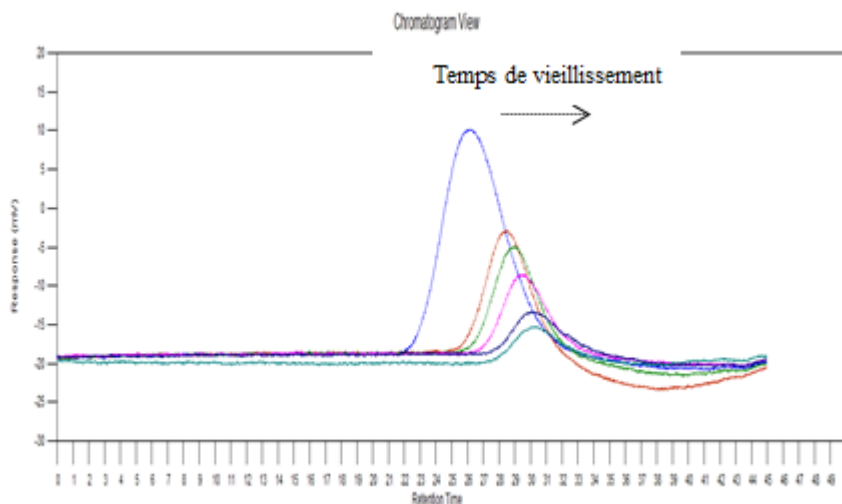


Figure II.7 : Chromatogrammes de PE oxydé à 120°C obtenus par GPC-HT.

Ces analyses ont été effectuées grâce à un chromatogramme Agilent équipé de deux colonnes PL gel connectées en série et d'un système de triple détection (indice de réfraction, viscosimètre et diffusion de lumière). Les échantillons de PE ont été dissous à une concentration de 2 g.L<sup>-1</sup>, dans du 1,2,4 – Trichlorobenzène (TCB) stabilisé par du Butylhydroxytoluène (BHT) à 0,025% en masse, à 140°C pendant 60 min. Puis 100 µL de solution sont injectés à 145°C, sous un flux TCB de 1 mL.min<sup>-1</sup>. A partir des chromatogrammes obtenus, les valeurs de  $M_w$ , de  $M_n$  et d' $I_p$  ont été calculées en utilisant le logiciel GPC Cirrus (Polymer Labs).

De plus, la détermination des masses moléculaires moyennes en poids peut être utilisée pour calculer les concentrations en coupures (s) et ramifications (x) de chaînes à partir de la loi de Saïto [30]:

$$\frac{s}{2} - 2x = \left( \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \quad \text{Equation II.17}$$

avec  $M_w$  et  $M_{w0}$  les masses moléculaires moyennes respectivement à l'instant t et à l'état initial, s la concentration en scission de chaîne et x la concentration en réticulation.

Lorsque le PE subit uniquement des phénomènes de scission de chaîne et que l'indice de polydispersité ( $I_p$ ) diminue pour atteindre une valeur asymptotique de 2, la concentration en coupures de chaînes (S) se déduit directement de la valeur des  $M_w$  à l'aide de la loi de Saïto (Equation II-16). [31].

En revanche, en présence de phénomènes de réticulation ( $x \neq 0$  au cours du temps), la concentration en coupures de chaînes ne peut être déduite directement de l'Equation II.16.

Nous allons à présent nous intéresser à la caractérisation du vieillissement thermo-oxydatif du PE à l'échelle microstructurale.

### 3.3 Evolution de la structure cristalline

Différentes techniques telles la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction des rayons X aux grands et petits angles ont été utilisées pour déterminer les variations microstructurales induites par les vieillissements thermo-oxydatifs accélérés des films de PE.

### 3.3.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- et exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique ou une réaction chimique.

Pour notre étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre modulé de type Q1000 de TA Instruments préalablement étalonné à l'indium. Cette technique permet entre autres de déterminer les proportions de phases cristallines et amorphes contenues dans un échantillon. Le principe de fonctionnement du calorimètre est de mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien d'un matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer l'enthalpie de fusion, représentative de la quantité de phase cristalline présente dans l'échantillon.

Au cours des essais, des masses de polyéthylène de 3 à 4 mg ont été analysées dans des capsules hermétiques en aluminium scellées avant d'être chauffées de 20°C à 180°C sous azote à une vitesse de 1°C.min<sup>-1</sup> avec une amplitude de 0,159°C et une période de 60 secondes. Chaque essai a été répété au minimum deux fois. Les enthalpies ont été ensuite déterminées à l'aide du logiciel TA Universal Analysis.

D'après les données de la littérature, la valeur de  $\Delta H_{f0}$ , qui correspond à l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin, est de 292 J/g [32]. La mesure de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) a été prise entre deux températures :  $T_f$  onset et  $T_f$  endset qui ont été fixées à partir de la ligne à 50°C et 132°C respectivement. Afin d'illustrer cette méthode, un exemple de thermogramme est présenté sur la Figure II.8.

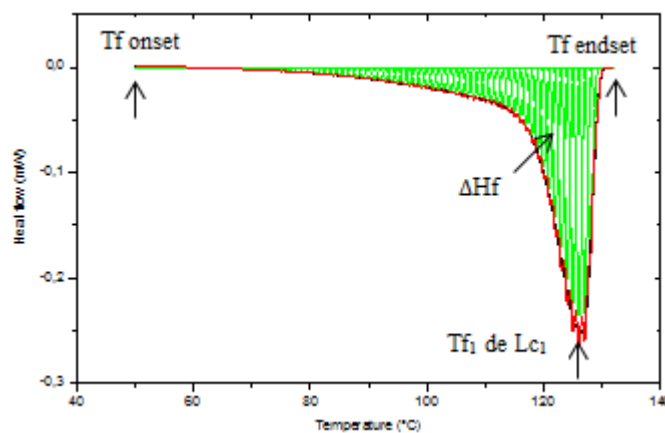


Figure II.8 : Courbe du flux de chaleur en fonction de la température d'un film de PE non vieilli, obtenue par DSC sous azote à 1°C.min<sup>-1</sup>, avec  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion,  $T_{f1}$  la température de fusion des lamelles primaires.

Le taux de cristallinité en masse est alors déterminé par la relation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \quad \text{Equation II.18}$$

où  $\chi_c$  correspond au taux de cristallinité (%),  
 $\Delta H_f$  à l'enthalpie de fusion du polyéthylène (J/g),  
 $\Delta H_{f0}$  à l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100% cristallin (J/g).

Outre le taux de cristallinité, les mesures par DSC ont aussi été utilisées pour estimer l'épaisseur des lamelles cristallines du PE. En effet, la relation de Gibbs-Thomson permet de relier la température de fusion ( $T_f$ ) à l'épaisseur des lamelles cristallines ( $l_c$ ) :

$$l_c = \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_{f0}} \frac{T_{f0}}{T_{f0} - T_f} \quad \text{Equation II.19}$$

où  $\sigma_e$  est l'énergie de surface ( $\sigma_e=0,07 \text{ J/m}^2$ )  
 $l_c$  est l'épaisseur de la phase cristalline  
 $T_f$  est la température de fusion du matériau vieilli  
 $T_{f0}$  est la température d'un cristal parfait et infiniment grand ( $T_{f0}=415\text{K}$ ) [33],  
 $\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion du polyéthylène 100% cristallin ( $\Delta H_{f0}=292 \text{ J/g}$ ) [33],  
et  $\rho_c$  est la masse volumique de la phase cristalline ( $\rho_c=1\text{g/cm}^3$ ) [33].

Nous avons fait l'hypothèse que l'énergie de surface des lamelles cristallines ( $\sigma_e$ ) et la densité de la phase cristalline ( $\rho_c$ ) restent constantes au cours du vieillissement. Cette approximation résulte du fait que les dégradations se situent préférentiellement au sein de la phase amorphe.

De plus, l'oxydation du PE engendre également la formation de lamelles secondaires, de plus faibles épaisseurs, révélées par des épaulements sur le thermogramme de la Figure II.9 [5,34].

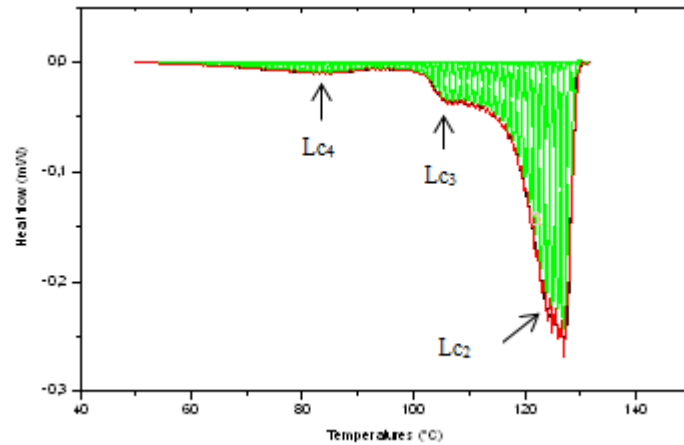


Figure II.9 : Thermogramme de PE vieilli à 120°C pendant 72h.

L'épaisseur de ces différentes lamelles secondaires ( $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$ ,  $L_{c4}$ ) a été déterminée par la loi de Gibbs-Thomson afin d'obtenir  $L_c$  et par l'analyse des thermogrammes afin d'obtenir l'aire de ces lamelles.

Une épaisseur globale prenant en compte les lamelles primaires et secondaires a pu être calculée à partir de l'équation suivante :

$$L_C = \frac{area_{c1}}{total\ area} * L_{c1} + \frac{area_{c2}}{total\ area} * L_{c2} + \frac{area_{c3}}{total\ area} * L_{c3} + \frac{area_{c4}}{total\ area} * L_{c4} \quad \text{Equation II.20}$$

Avec  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$ ,  $L_{c4}$  l'épaisseur de la phase cristalline des différentes populations de lamelle; les aires  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $c_4$  correspondent respectivement aux enthalpies de fusion de ces différentes lamelles.

Une autre technique de détermination du taux de cristallinité du PE est envisageable, la diffraction des rayons X aux grands angles

### 3.3.2 Diffraction des Rayons X aux Grand Angles

Cette technique a été utilisée en complément des mesures effectuées par DSC.

Les polymères semi-cristallins, comme le polyéthylène, peuvent être décrits comme une succession de plans réticulaires de densité atomique plus ou moins importante. La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS Wide-angle X-ray scattering) est une technique souvent utilisée pour déterminer la structure cristalline des polymères. Elle se réfère spécifiquement à l'analyse des pics de Bragg diffractés aux angles supérieurs à 2° ou 3° causés par des structures de taille nanométrique telle que la distance entre les plans cristallins.

La loi de Bragg (Equation II.21) est une loi qui décrit le processus de diffraction sur un cristal :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Equation II.21}$$

où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins,  
 $n$ , l'ordre de diffraction (nombre entier),  
 $\theta$ , le demi-angle de déviation,  
 $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

Expérimentalement, le film de PE situé entre la source et le détecteur a été irradié par un faisceau collimaté de rayons X. L'intensité détectée résultante a ensuite été enregistrée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  entre le faisceau incident et le faisceau diffusé (Figure II.10).

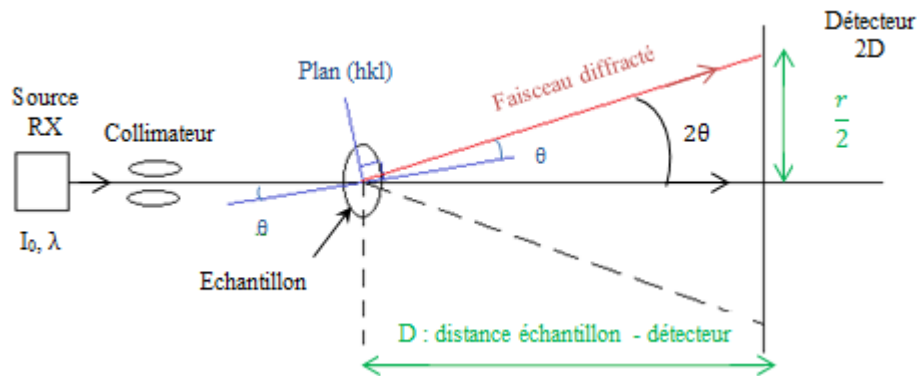


Figure II.10 : Schéma de la diffusion d'un faisceau X.

Ces analyses ont été effectuées en mode réflexion avec un diffractomètre Philips PW3830 en géométrie  $\theta/2\theta$ . Les échantillons ont été exposés à des rayonnements  $K_\alpha$  du cobalt ( $\lambda=1,79$  Å) (40 KV et 30 mA) au moyen d'un compteur proportionnel. Les mesures sont prises avec un angle  $2\theta$  variant de 4 à 76° avec un pas de 0,02°/ $2\theta$  et un temps de comptage de 2 secondes. Les diagrammes obtenus sont traités à l'aide d'un ensemble de logiciels réalisés sous GKS à l'Ifsttar. Les corrections des diffractogrammes obtenus incluent un lissage sur 11 points ainsi que le calcul et la suppression du fond continu.

Les diffractogrammes ont été déconvolués avec le logiciel Origin 8 en utilisant une fonction Gaussienne (Figure II.11). Les aires des pics ainsi obtenues ont permis de calculer le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) de l'échantillon [5] :

$$X_c = \frac{A_{110} + A_{200} + A_{020}}{A_{110} + A_{200} + A_{020} + A_{\text{halo amorphe}}} * 100 \quad \text{Equation II.22}$$

avec  $A_{(110)}$  et  $A_{(200)}$  respectivement l'aire du pic correspondant à la diffraction des plans (110) et (200) de la maille orthorhombique et  $A_{\text{halo amorphe}}$  l'aire du halo correspondant à la phase amorphe du PE.

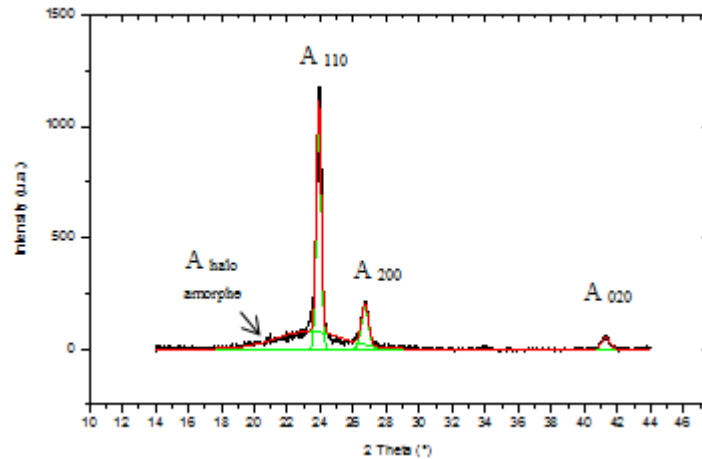


Figure II.11: Déconvolution du spectre du PE initial.

### 3.3.3 Diffraction des Rayons X aux Petits Angles

La technique de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) a été utilisée sur des films de PE, afin d'obtenir une longueur caractéristique de répétition de la microstructure : la longue période notée  $L_p$ . Cette longueur se définit par la relation suivante :

$$L_p = L_c + L_a \quad \text{Equation II.23}$$

où  $L_c$  correspond à l'épaisseur des lamelles cristallines et  $L_a$  à l'espace interlamellaire ou l'épaisseur de la phase amorphe.

Les expériences SAXS ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type Genix Xenocs (Figure II.12). La tension et l'intensité du générateur produisant le rayonnement X sont respectivement 50 kV et 1 mA. Les échantillons sont soumis à des rayonnements  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) d'une énergie de 8,05 keV. Le faisceau X arrive normalement à la surface de l'échantillon et le traverse en transmission. Les clichés de diffraction sont capturés à l'aide d'un détecteur MARresearch 300 2D. Les rayons X sont très proches du faisceau principale,  $2\theta < 2^\circ$ , où  $\theta$  est la moitié de l'angle de diffusion.

Trois films de PE situés entre la source et le détecteur sont irradiés pendant 160 minutes par un faisceau collimaté de rayons X. Cet empilement de films a été effectué car l'épaisseur optimale d'analyse pour le PE est de  $300\mu\text{m}$ .



Figure II.12: Montage SAXS utilisé

La mesure d'intensité transmise au travers d'une référence, la poudre de béhanate AgBe ( $\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$ ), permet de calibrer nos données en trouvant le centre du faisceau et en mesurant précisément la distance échantillon-détecteur (Figure II.9), sachant que la plus petite distance entre les plans cristallins est  $d_{001} = 58,380 \text{ \AA}$ , soit  $5,838 \text{ nm}$ . Ce matériau est caractérisé par des pics de diffusion à des vecteurs d'onde  $q = n * 0,10762 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure II.13a), où  $n$  est un entier et  $q$  est défini par l'équation suivante [35]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Equation II.24}$$

A partir de  $q$  il est donc possible de calculer l'angle  $2\theta$  correspondant au cercle de diffusion  $n$  pour la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée. Sachant que chaque pixel du cliché de diffusion a une largeur  $a = 150 \mu\text{m}$  de côté, si  $N$  est le nombre de pixels du centre du cliché au cercle de diffusion  $n$  (Figure II.13b), alors la distance échantillon-détecteur ( $D$ ) sera :

$$D = \frac{aN}{\tan(2\theta)} \quad \text{Equation II.25}$$

Cette distance, mesurée à  $1216 \text{ mm}$ , permet de faire l'étalonnage des vecteurs d'onde  $q$  obtenus.

Le calcul de l'angle de diffusion  $\theta$  permet également d'obtenir la valeur de la longue période du béhanate d'argent par l'équation suivante :

$$L_P = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad \text{Equation II.26}$$

La longue période obtenu expérimentalement pour le béhanate d'argent ( $58,35 \text{ \AA}$ ) est très proche de la valeur théorique ( $58,38 \text{ \AA}$ ) ce qui vient confirmer l'exactitude de notre méthode.



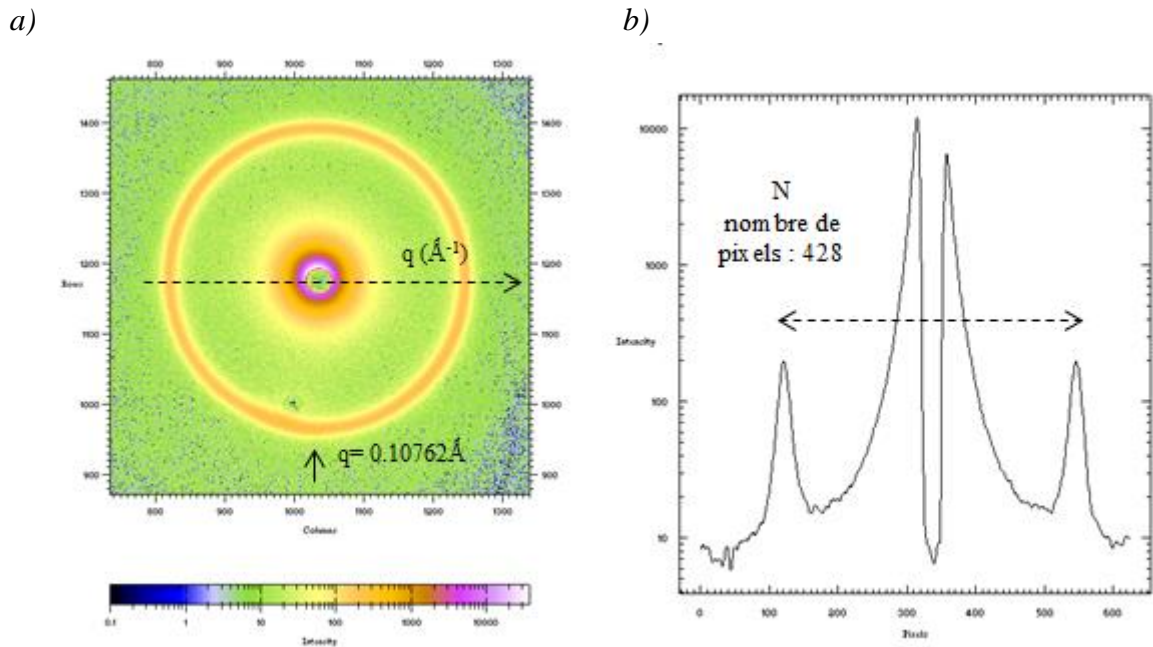


Figure II.13 : a) Figure de diffusion obtenue par analyses SAXS du béhanate d'argent (AgBe)  
b) Profil d'intensité diffusée pour la poudre de béhanate d'argent.

Le PE étant un matériau isotrope, le spectre de diffraction obtenu correspond à un anneau, comme on peut le voir en Figure II-14a pour un échantillon vieilli à 100°C pendant 216h.

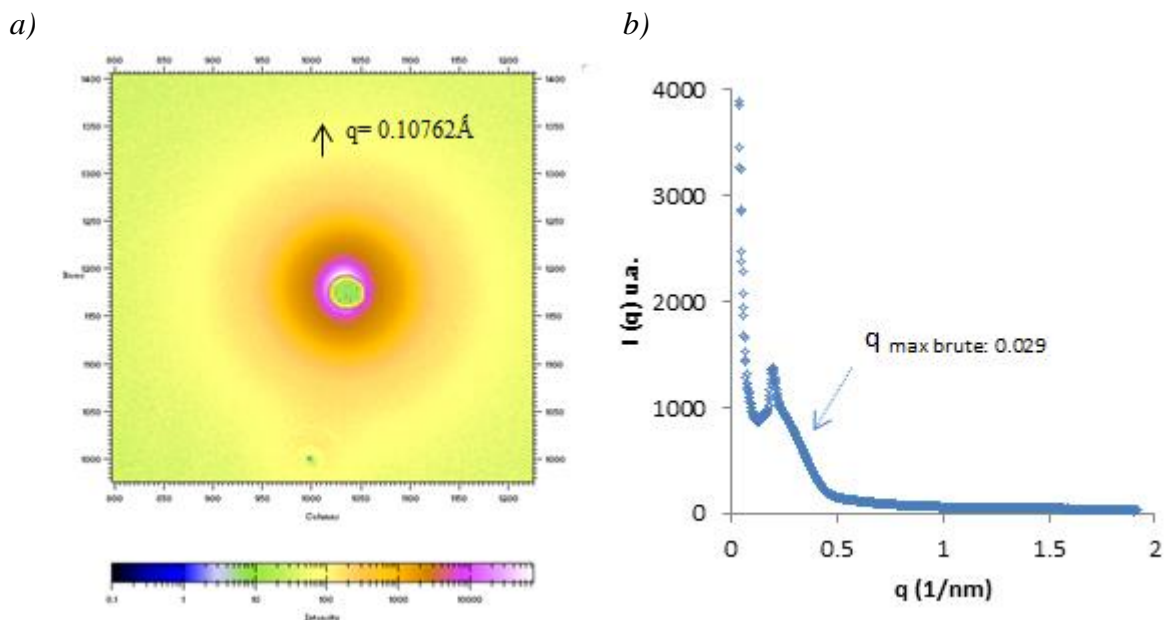


Figure II.14: a) Figure de diffusion obtenue pour un échantillon de PE vieilli à 100°C pendant 216h. b) Courbe de diffusion correspondant au même échantillon.

L'intensité des clichés du PE a été intégrée de façon à définir des courbes de diffusion en fonction de  $q$  (Figure II.14b) à l'aide du logiciel FIT2D.

Cependant, la contribution des amas lamellaires de distances plus grandes génère une diffusion plus intense aux petites valeurs de  $q$ . Cet effet, qui est lié uniquement à la géométrie de la diffusion, influe sur la position du maximum de l'intensité. Ainsi, pour affiner le calcul de  $L_p$ , il est préférable de ne pas utiliser la position du maximum brute, mais celle de l'intensité corrigée  $I_c$  qui est appelée correction de Lorentz [36]:

$$I_c = I(q)q^2 \quad \text{Equation II.27}$$

La Figure II.15 décrit la courbe de diffusion après correction de Lorentz pour un échantillon vieilli à 100°C pendant 216h.

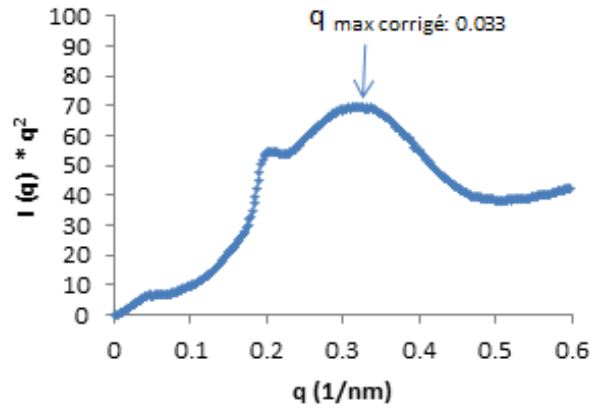


Figure II.15: Courbe de diffusion après correction de Lorentz pour un échantillon vieilli à 100°C pendant 216h.

La longue période,  $L_p$ , a été calculée à partir de la valeur maximum de l'intensité corrigée ( $q_{\text{max corrigé}}$ ) (Figure II.14), en utilisant la loi de Bragg :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\text{max corrigé}}} \quad \text{Equation II.28}$$

Où  $q_{\text{max corrigé}}$  est la valeur du vecteur de diffusion correspondant à l'intensité maximum corrigée.

La détermination de cette longue période corrigée permet ensuite d'en déduire l'espace interlamellaire  $L_a$  par soustraction des épaisseurs cristallines :

$$L_p = L_c + L_a \quad \text{Equation II.29}$$

Après avoir caractérisé le vieillissement thermo-oxydatif du PE à l'échelle moléculaire, macromoléculaire et morphologique, nous allons à présent nous intéresser à l'échelle macroscopique.

### 3.4 Caractérisations mécaniques

### 3.4.1 Essai de traction uniaxiale

La fragilisation du PE a été évaluée par des essais de traction uniaxiale. Cet essai a été utilisé pour mesurer la résistance à la rupture ( $\sigma_r$ ) ainsi que l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ) des films de PE ainsi que la contrainte et l'allongement au seuil d'écoulement, notés  $\sigma_y$  et  $\epsilon_y$ , respectivement sur la Figure II.16.

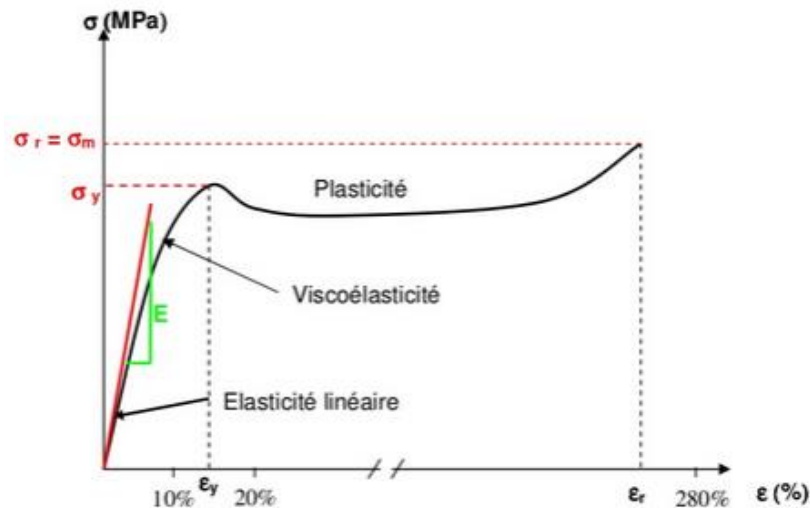


Figure II.16 : Courbe de la contrainte appliquée à l'éprouvette en fonction de son allongement, pour la détermination des caractéristiques mécaniques des thermoplastiques tel que le PE.

Pour les essais de traction uniaxiale, les éprouvettes haltères d'environ 0,1 mm d'épaisseur, de 63 mm de longueur et 4 mm de largeur ont été analysées. Ces éprouvettes ont été mises en forme avec une presse manuelle. Lors des essais, un extensomètre vidéo a été utilisé afin de mesurer l'allongement. Le module d'Young a été calculé entre 0 et 0,7% d'allongement. Le Tableau II.5 récapitule les propriétés initiales du PE analysé.

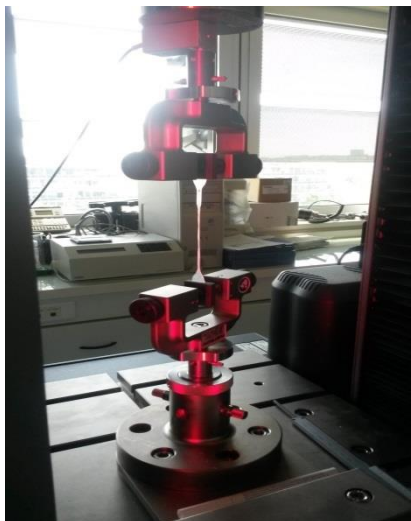
	PE
Allongement à la rupture* (%)	280 ± 80
Contrainte à la rupture*(MPa)	13,4 ± 1,5
Allongement au seuil*(%)	5,3 ± 0,7
Contrainte au seuil*(MPa)	15 ± 1,3
Module élastique*(MPa)	845 ± 62

Tableau II.5 : Propriétés mécaniques du PE initial.

\*Mesurées par traction uniaxiale à une vitesse de 50mm.min<sup>-1</sup>, 23°C et 50% RH.

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction Instron 5969 munie d'un capteur de force de 100 N (Figure II.17) et la vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 50 mm.min<sup>-1</sup>, selon la norme ISO 527. Un soin particulier a été pris pour que les éprouvettes ne soient pas entaillées.

Afin de tenir compte de la dispersion des résultats, dix essais de traction ont été réalisés pour les échantillons de PE à l'état initial et cinq essais pour les échantillons vieillis.



*Figure II.17 : Eprouvette de PE en traction uniaxiale.*

Après avoir décrit le matériau d'étude, les conditions de vieillissement, les techniques d'analyses et de caractérisations utilisées, nous allons dans le chapitre suivant présenter les principaux résultats de notre étude en commençant par la dégradation thermo-oxydative du PE à l'échelle moléculaire et macromoléculaire.

### Références bibliographiques

- [1] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu. Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. case of dithioester stabilized polyethylene. *Polymer Degradation Stability*, 94:2004–2014, (2009).
- [2] M. Tabankia, J. Philippart et J. Gardette. Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 12(4):349–362, (1985).
- [3] F. Gugumus. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 3. experimental kinetics of functional group formation. *Polymer Degradation and Stability*, 68:21–34, (2000).
- [4] D.J. Carlsson et D.M. Wiles. The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products. *Macromolecules*, 2(6):587–597, (1969).
- [5] J. Tireau. Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2011).
- [6] J. Lacoste, D. Vaillant et D. Carlsson. Gamma-, photo-, and thermallyinitiated oxidation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 31(3):715–722, (1993).

- [7] I. Mkacher, Vieillissement thermique de gaines PE et PVC de câbles électriques, PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France, (2012).
- [8] J.V. Gulmine et L. Akcelrud. FTIR characterization of aged xlpe. *Polymer Testing*, 25:932–942, (2006).
- [9] H.L. McMurry et V. Thornton. Correlation of infrared spectra. *Analytical Chemistry*, 24:318–334, (1952).
- [10] M. Guyader Coquillat. Vieillissement des propergols à matrice polydutéadiène - modélisation cinétique de l'oxydation. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.
- [11] N. Khelidj, Vieillissement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucleaire, Phd Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2006.
- [12] J. F. Pilichowski, J. Lacoste, J. Malléol, E. Michel et F. Delor. Modification de Polymères par Traitements Gazeux – I. Polymères Alcools, Polymères Acides. *European Polymer Journal*, 33(10-12) (1997) 1591-1599.
- [13] D. J. Carlsson and J. Lacoste. A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* 32, 377-386 (1991).
- [14] T. J. Henman. Characterisation of oxidized polyolefines by reaction with sulphur dioxide. *Developments in Polymer Degradation*, N. Grassie Edition, (1987) 107-145.
- [15] Y. Oulmetidji, L. Gonon, S. Commereuc, V. Verney, A differential scanning calorimetry method to study polymer photoperoxidation. *Polymer Testing* 20 (2001) 765-768
- [16] J. L. Gardette, J. Lemaire. Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers. *Polymer Photochemistry* 7 (1986) 409-416
- [17] D.J. Carlsson, R. Brousseau, Can Zang, D. M. Wiles. Polyolefin oxidation: Quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions. *Polymer Degradation and Stability*, 17 (1987) 303-318
- [18] K. Jacobson. Determination of spatial distribution of oxidation products in ultra-high molecular weight polyethylene by staining with sulphur dioxide or hydrochloric acid. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 448-456.
- [19] D. J. Carlsson, R. Brousseau et D. M. Wiles. Reactions of Sulfur Dioxide with Oxidized Polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, 15 (1986) 67-79.
- [20] E. Richaud, Durabilité des geotextiles en polypropylène, PhD Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2006
- [21] J. Malléol, L. Gonon, S. Commereuc and V. Verney. Thermal (DSC) and chemical (iodometric titration) methods for peroxides measurements in order to monitor drying extent of alkyd resins. *Progress in organic coatings* 41, 171-176 (2001).
- [22] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene, *Polymer testing* 25 (2006) 829-838
- [23] J. Scheirs, D.J. Carlsson, S.W. Bigger - A review of the methods for detecting and characterizing hydroperoxyde groups in oxidized polyolefins - *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 34 (1995) p97-116

- [24] L. Achimsky - Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène - Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie (1996)
- [25] I. A. Tutorskii, L. V. Sokolova, A. L. Izyumnikov, S. V. Novikov, Ye. A. Troyanov, S. S. Pestov, T. V. Semenova. Interaction of polybutadiene with iodine. *Vysokomol. Soyed*, 3 (1976) 669-674.
- [26] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, et J. Lacoste. Ageing of epdm - 2. role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation. *Polymer. Degradation and Stability*, 60 (1998) 321–331.
- [27] J.G. Calvert, J.N. Pitts - Photochemistry - John Wiley and Sons Inc., New York London Sydney (1966) p815-827
- [28] S.J. Blanksby. et G.B. Ellison, Bond dissociation energies of organic molecules. *Accounts of chemical research*, 2003. 36(4): p. 255-263
- [29] J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Afnor Technique, Paris, France, 1984.
- [30] O. Saito. The radiation chemistry of macromolecules. M.Dole Edition. Vol. I, Chap. 11, p.223 (1972).
- [31] B. Fayolle. Fragilisation du polypropylene induite par oxydation. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2001.
- [32] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, et J. Verdu. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer degradation and stability*, 49(2):251–262, 1995.
- [33] D.W. Van Krevelen. *Properties of Polymers*, 3rd ed. Elsevier, Amsterdam, p. 86, 236, 465, 597, 792. (1990).
- [34] G. Dorner, R. W. Lang, Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD-II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures. *Polymer Degradation and Stability* 62 (1998) 431-440
- [35] T.C. Huang, H. Toraha, T.N. Blanton, Y. Wu. *Journal of Applied Crystallography*. 26:180 (1993).
- [36] R. Mendoza. Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulée par injection. PhD thesis. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2005.



Cette partie regroupe trois articles traitant des conséquences du vieillissement thermo-oxydatif du PE aux différentes échelles représentatives du matériau. Plus précisément, nous avons déterminé les évolutions moléculaires, macromoléculaires et microstructurales induites par ce vieillissement et estimé leurs effets sur les propriétés mécaniques de ce matériau. L'objectif principal est d'améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la thermo-oxydation du PE, afin d'élaborer un schéma mécanistique global et de proposer un raffinement du modèle cinétique existant, afin de pouvoir *in fine* prédire la durée de vie du PE dans les conditions d'utilisation.

Ce premier chapitre est consacrée à l'étude des conséquences du vieillissement thermo-oxydatif du PE aux échelles moléculaire et macromoléculaire.

Dans un premier temps, l'évolution de la structure moléculaire de films de PE soumis à des vieillissements thermo-oxydatif a été analysée, à travers la titration des hydroperoxydes et des espèces carbonyles. Plusieurs méthodes de dosage des hydroperoxydes ont été utilisées basées notamment sur une dérivation chimique par le dioxyde de soufre, sur des mesures par iodométrie ou par DSC modulée. Une étude comparative entre ces différentes méthodes a été réalisée afin d'identifier les plus pertinentes. Une méthode de titration des carbonyles a été employée, à savoir le traitement de dérivation chimique par l'ammoniac pour quantifier les différentes espèces carbonylées pouvant se former lors de vieillissements thermo-oxydatif du PE. Enfin dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux variations des concentrations en coupures de chaîne (S) par chromatographie d'exclusion stérique (HT-GPC) afin d'établir une corrélation entre les évolutions constatées aux échelles moléculaire et macromoléculaire.





# Thermo-oxidative degradation of additive-free polyethylene. Part I: Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales

M. Da Cruz<sup>a,b</sup>, L. Van Schoors<sup>a</sup>, K. Benzarti<sup>a</sup>, X. Colin<sup>b</sup>.

*a* Université Paris-Est, IFSTTAR, MAST, CPDM, F-77447 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

*b* ARTS ET METIERS ParisTech, PIMM (UMR CNRS 8006), 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

## Abstract

The present paper investigates the effects of thermal oxidation on the molecular and macromolecular structures of additive-free polyethylene (PE) in order to tentatively establish non-empirical structure/property relationships.

In a first part, the changes in hydroperoxide (POOH) concentration *versus* exposure time were assessed between 100 and 140°C in air on thin PE films by three different analytical methods: iodometry, modulated differential scanning calorimetry (MDSC) and FTIR spectrophotometry after SO<sub>2</sub> treatment (SO<sub>2</sub>-FTIR). It was found that all these methods provide very similar results until the end of the induction period, after which iodometry tends to strongly overestimate the POOH concentration. It was thus suspected that iodometry does not only titrate POOH, but also other chemical species formed at high conversion ratios of the oxidation process, namely double bonds. Therefore, only MDSC and SO<sub>2</sub>-FTIR were considered as relevant methods for POOH titration. In parallel, the changes in carbonyl group concentration *versus* exposure time were determined by FTIR spectrophotometry after NH<sub>3</sub> treatment (NH<sub>3</sub>-FTIR). It was shown that the accumulation kinetics of ketones, aldehydes and carboxylic acids are closely interrelated, which raised the question of their actual formation mechanisms in the current thermal oxidation mechanistic scheme. An alternative reaction pathway was proposed for the bimolecular decomposition of POOH which, in the temperature range under investigation, is the main source of radicals.

In a second part, the corresponding changes in weight average molecular mass ( $M_w$ ) and polydispersity index ( $I_p$ ) *versus* exposure time were monitored by high temperature gel permeation chromatography equipped with a triple detection technology (HT-GPC). As both quantities decrease catastrophically from the beginning of exposure and  $I_p$  tends eventually towards the asymptotic value of 2, it was concluded that this behaviour is the result of a “pure” chain scission process. At last, it was shown that the number of chain scissions perfectly correlates with the sum of the concentrations of aldehydes and their oxidation products (*i.e.* carboxylic acids), thus confirming that these carbonyl groups result exclusively from the  $\beta$  scission of alkoxy radicals.

**Keywords:** Thermal oxidation, polyethylene, hydroperoxides, double bonds, titration methods, chain scissions, molecular masses.

## 1. Introduction

Polyethylene (PE) is commonly used in civil engineering and building applications due to its low cost, easy processability, good barrier properties and chemical resistance. However, environmental factors such as UV radiation and seasonal temperature variations can cause its chemical degradation and, ultimately, its embrittlement at long term [1,2]. The incorporation of antioxidants during melt processing is thus necessary to delay the onset of oxidation and increase the lifetime [3]. However, in service conditions, antioxidants can be physically lost by water extraction and/or evaporation, but also consumed by chemical reactions [4]. When the polymer matrix is no longer sufficiently protected, the oxidation rate increases suddenly [5] and thenceforth, induces macromolecular and morphological changes leading to a catastrophic decay in fracture properties [6].

Therefore, the study of PE durability is a multidisciplinary problem which requires addressing scientific challenges at different structural scales. At the lowest (*i.e.* molecular) scale, stabilization and oxidation mechanisms must be better understood in order to establish the most realistic mechanistic scheme as possible and deduce a non-empirical mathematical expression for the oxidation rate.

At the highest (*i.e.* macroscopic) scale, the changes in mechanical properties *versus* exposure time must be analyzed in detail in order to identify what quantities are the most sensitive to oxidative degradation and to define, on this basis, the most relevant end-of-life criterion for the application under consideration. In the case of a semi-crystalline polymer having its amorphous phase in rubbery state, such as polyolefins, it is usual to select the ultimate elongation for describing the sharp ductile/brittle transition because this property varies monotonically with exposure time (contrarily to tensile strength) [7]. Thus, the conventional end-of-life criterion is a loss of 50% of the initial value of the ultimate elongation [8].

At intermediary (*i.e.* macromolecular and morphological) scales, embrittlement processes must be clearly evidenced and elucidated. In most cases of PE oxidation, random chain scissions largely predominate over crosslinking [9,10,11] and induce chemicrystallisation [12]. The conversion ratio of both processes is thus closely related to the changes in the molecular mass distribution [12].

From this rapid literature overview, it appears that the ideal approach for lifetime prediction of PE could be summarized by the following causal chain:

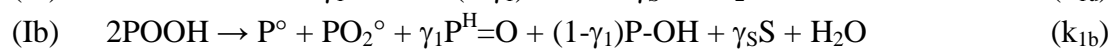
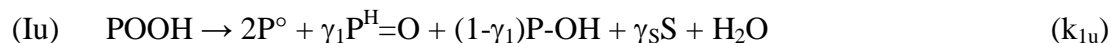


At this stage of investigations, important efforts are still needed for determining all the structural variables playing a key role in this causal chain, but also for establishing non-empirical connections between these variables, *i.e.* structure/property relationships.

The present paper is focused on the thermal oxidation between 100 and 140°C in air of additive-free PE at both molecular and macromolecular scales. It must be recalled that thermal oxidation is a radical chain reaction initiated by the decomposition of its main propagation product: the hydroperoxide group (POOH), which is also the most unstable

product [1,13]. Indeed, the dissociation energy of its O-O bond is about  $150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , against more than  $325 \text{ kJ.mol}^{-1}$  for all other chemical bonds composing the polymer chain (including structural defects such as allylic C-H bonds) [14]. In its simplest form (*i.e.* in oxygen excess and in the absence of thermal and photochemical stabilizers), this reaction can be written such as [13]:

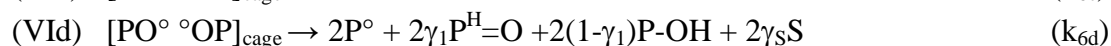
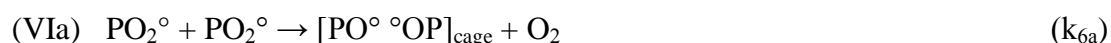
Initiation:



Propagation:



Bimolecular recombination:



where PH,  $P^\circ$ ,  $PO_2^\circ$ ,  $PO^\circ$ , POOH, POOP,  $P^H=O$ ,  $P=O$ ,  $P-OH$ , S and X accounts respectively for secondary C-H groups (*i.e.* methylene groups), alkyl, peroxy and alkoxy radicals, hydroperoxides, dialkylperoxides, aldehydes, ketones, alcohols, chain scissions and crosslink nodes.  $k_i$  are rate elementary constants of the chemical events under consideration.  $\gamma_S$  is the yield of  $\beta$ -scission (leading to aldehydes), irrespectively of the molecularity of the initiation reaction, in competition with hydrogen abstraction (leading to alcohols).

From a practical point of view, it is more convenient to consider an apparent yield  $\gamma_1$  for the formation of aldehydes owing to the high difficulty to titrate them accurately by common spectrochemical methods, in particular by FTIR analysis. Indeed, their titration requires extracting their elementary contribution from the composite absorption band relative to all types of carbonyl groups. However, deconvolution methods are in general based on too simple mathematical functions (frequently of Gaussian's type) of which the actual representativeness is highly questionable [1]. Moreover, the molar extinction coefficients of carbonyl groups are in general poorly known. As an example, they would be ranged between 155 and  $270 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  for aldehydes [15,16].

The most relevant molecular variables, from a kinetic modelling point of view, are oxygen uptake and hydroperoxides concentration because their respective changes *versus* exposure time can be accurately simulated without the use of additional parameters than the previous rate constants [17,18,19]. Oxygen uptake can be easily measured from manometric methods [20,21,22,23]. These latter have recently reached a remarkable degree of sensitivity [24]. In contrast, the titration of hydroperoxides is more complicated and still controversial. Indeed, these chemical species are not only thermolabile, but are also formed in very low concentrations in polyolefin matrices (typically  $\ll 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Nevertheless, three main titration methods of hydroperoxides are reported in the literature:

- The spectrochemical approach consists of the determination of the concentration of reaction products by FTIR spectrophotometry after SO<sub>2</sub> (SO<sub>2</sub>-FTIR) [25,26,27,28], NO (NO-FTIR) [29,30,31,32] or Fe<sup>2+</sup> treatment (Fe<sup>2+</sup>-FTIR) [33].
- The chemical approach consists of the titration of hydroperoxides by iodometry [33,34,35].
- And the thermodynamical approach [33,36,37] is based on the measurement of the thermal decomposition enthalpy of hydroperoxides by differential scanning calorimetry (DSC) under nitrogen flow.

For the two first methods, significant discrepancies between the experimental results are reported in the literature. In the case of SO<sub>2</sub>-FTIR, these discrepancies are presumably due to different ways to process experimental data. As an example, Tireau *et al.* [27] used the absorption band characteristic to the reaction products between POOH and SO<sub>2</sub> (*i.e.* hydrosulfates) at 1042 cm<sup>-1</sup> and a coefficient of molar extinction of 470 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> to estimate the POOH concentration. It can be noticed that other characteristic bands of hydrosulfates could have been chosen for making this quantification, for instance at 920 and 1195 cm<sup>-1</sup> [25,28]. In contrast, Gardette *et al.* [35] and Richaud *et al.* [26] preferred to use the decrease in the absorption band of hydroxyls around 3400 cm<sup>-1</sup> after total conversion of hydroperoxides into hydrosulfates by SO<sub>2</sub>. They made the assumptions: i) SO<sub>2</sub> treatment does not create new OH groups; ii) alcohols and hydroperoxides have almost the same coefficient of molar extinction (*i.e.* 75 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

In the case of iodometry, these discrepancies are presumably due to changes in the operating conditions of experimental protocols, especially in the reflux times of samples in sodium iodide solution, but also to different ways to filter the solution after refluxing. Some authors maintained the sample in solution for a sufficiently long time in order to dissolve it completely and thus, avoid diffusion problems into the sample thickness [33]. As an example, according to Richaud *et al.* [34], in the case of thermo-oxidized polypropylene (PP) films of 70 µm thick, the reaction time needed for converting all hydroperoxides into alcohols is 30 min. In contrast, according to Carlsson *et al.* [28], in the case of photo- and thermo-oxidized PE and PP films of 25 µm thick, a reflux time of 5 min is enough for converting over 95 mol.% of POOH groups. However, for thicker samples having undergone an oxidation under γ irradiation (which may then be partially cross-linked), this time should be increased to 60 min. In the case of radio-oxidized PE films of 120 µm thick, the same authors found a good correlation between the POOH concentrations determined by iodometry and FTIR measurements at 3400 cm<sup>-1</sup>. They also reported that some samples (especially photo-oxidized ones) had generated colloidal suspensions after refluxing, presumably due to an extraction of the small macromolecular segments formed by chain scissions. To avoid such a complication, they suggested filtering the solution under a nitrogen atmosphere through a filter of 5 µm pore size, just before making spectrophotometric measurements.

In contrast, in the case of DSC, experimental results are scarce and poorly scattered. The use of modulated (MDSC) instead of conventional differential scanning calorimetry (DSC) is justified when the melting endotherm of the crystalline lamellae is very close to or overlapped with the decomposition exotherm of hydroperoxides. This is for instance the case for PP [26,37].

Each one of these three titration methods has advantages and drawbacks. According to Carlsson *et al.* [32], those involving a chemical reaction in gas phase are the most reliable for identifying the functional groups, since they avoid the structural modifications (extraction of molecular additives and short macromolecular fragments, morphological restructuration of polymer matrix, etc.) that are usually observed in liquid phase. Thus, these authors [32] showed that  $\text{SO}_2$ -FTIR is a reliable method in the case of PE oxidation, but can lead to misleading results in the case of PP oxidation because of the formation of complex POOH compounds. In contrast, according to Jacobson [25],  $\text{SO}_2$ -FTIR would be a poorly reliable method due to the thermal instability of hydrosulfates. Thus, it may only provide semi-quantitative information on the spatial distribution of hydroperoxides in the polymer matrix by colouring the areas rich in hydroperoxides. Finally, Gardette *et al.* [35] indicated that iodometry can only be used if hydroperoxides are thermally stable throughout the experiment, typically for temperatures lower than  $80^\circ\text{C}$ .

On the contrary, according to Ouldmetidji [36], MDSC would present many advantages compared to  $\text{SO}_2$ -FTIR and iodometry. Easier and faster to use, it would be also more sensitive. Mallégol *et al.* [37] showed that the thermal decomposition enthalpy of hydroperoxides ( $\Delta H_{\text{POOH}}$ ) is proportional to their concentration. These authors also mentioned that the POOH decomposition is followed by the bimolecular recombination of macro-radicals and their addition onto unsaturations, both chemical reactions inducing the crosslinking of the polymer matrix in the DSC cavity. Thereafter, Richaud *et al.* [34] used the classical concepts of thermochemistry for expressing  $\Delta H_{\text{POOH}}$  as a linear combination of the dissociation energies of the different chemical bonds broken or formed during the POOH decomposition and the subsequent chemical reactions. In the case of thermo-oxidized PP, the experimental determination of  $\Delta H_{\text{POOH}}$  in the non-reversible MDSC signal was complicated by the overlapping of a narrow component of the melting endotherm, centered around  $150^\circ\text{C}$ , with the wide decomposition exotherm of hydroperoxides ranged from  $90$  to  $200^\circ\text{C}$ . After having shown that this component is too small to change the quasi-symmetric shape of the decomposition exotherm and thus, can be reasonably neglected, Richaud *et al.* found a good correlation between MDSC and iodometry [34]. At last, Mallegol *et al.* [37] used MDSC to determine the molecularity of the POOH decomposition.

A large number of secondary molecular variables can be also used to check the validity of the proposed oxidation mechanistic scheme and the corresponding kinetic model, provided that assumptions are made on their formation yields. Most authors mainly focused on carbonyl groups because these latter can be easily detected by FTIR spectrophotometry between  $1680$  and  $1770\text{ cm}^{-1}$ . Some authors used chemical derivatization methods for demonstrating the presence of various types of carbonyl groups and identifying them. These methods induce a significant shift along the wavenumber axis of the absorption bands of carbonyl groups after reaction with a gaseous reagent, usually ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) or sulfur tetrafluoride ( $\text{SF}_4$ ). As an example,  $\text{NH}_3$  transforms carboxylic acids into carboxylates having a characteristic band around  $1550\text{ cm}^{-1}$ . This gas also transforms esters into primary amides absorbing within the  $1620$ - $1680\text{ cm}^{-1}$  range. In contrast,  $\text{SF}_4$  reacts with carboxylic acids to give acid fluorides absorbing within the  $1810$ - $1840\text{ cm}^{-1}$  range. As a result, these gaseous treatments allow also better monitoring the changes *versus* exposure time in the absorption bands of unreactive

carbonyl groups such as: ketones, aldehydes, lactones, *etc.* Based on these results, Tireau *et al.* proposed to use the absorption bands of carbonyl groups before and after the total conversion of carboxylic acids and esters by  $\text{NH}_3$ , but also the resulting absorption bands of carboxylates and primary amides, for estimating the concentration of all types of carbonyl groups formed during the photo- and thermo-oxidation of PE [27].

Pilichowski *et al.* [31] recognized that these gaseous treatments are of undeniable interest on an analytical point of view, but argued also that they are only effective for thin samples with a thickness of about 100  $\mu\text{m}$ . According to Ollier-Dureault *et al.* [38], Delor *et al.* [39] and Maillot *et al.* [40],  $\text{SF}_4$  and  $\text{NH}_3$  treatments would lead to similar results, regardless of the operating conditions of experimental protocol or the way to exploit data.

Only a few authors examined the consequences of PE oxidation at the macromolecular scale. Two main processes were detected: random chain scissions and crosslinking. Chain scissions lead to a decrease in the average molecular masses (*i.e.*  $M_n$  and  $M_w$ ) and, when the polydispersity index ( $I_p$ ) is initially higher than 2, they also induce a narrowing of the molecular mass distribution. Indeed, in the case of a “pure” chain scission process,  $I_p$  tends progressively towards 2. In contrast, crosslinking leads to an increase in the average molecular masses and a widening of the molecular mass distribution. All these macromolecular modifications induce a significant change in the rheological properties, in particular in the melt viscosity [1].

In the case of PE thermal oxidation, the competition between both macromolecular processes is controversial. Indeed, according to Iring *et al.* [41], Fayolle *et al.* [42] and Tireau *et al.* [27], a “pure” chain scission process would operate since  $M_w$  and  $I_p$  decrease sharply from the beginning of exposure. In contrast, according to Srivastava *et al.* [43], crosslinking would equilibrate chain scissions in the early periods of exposure since the melt viscosity remains almost constant, while the ultimate elongation and gel fraction increase.

In contrast, in the case of LDPE thermal oxidation, chain scissions would be largely predominant over crosslinking. The existence of a secondary crosslinking process is attested by the increase in the thermal decomposition temperature [44] or polydispersity index [45].

The objectives of the present paper are twofold. First of all, the reliability of the main titration methods of hydroperoxides, *i.e.*  $\text{SO}_2$ -FTIR, iodometry and MDSC, will be investigated. Secondly, the changes in average molecular masses will be investigated by high temperature gel permeation chromatography equipped with a triple detection technology (HT-GPC). The most interesting results will be presented and interpreted in the light of the concentration changes of POOH and carbonyl species. A peculiar attention will be paid on the possible correlations between the structural modifications at molecular and macromolecular scales.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

An unstabilized and unfilled PE powder (referenced as PE 80) was supplied by Borealis Company. Films of about 100  $\mu\text{m}$  thick were elaborated by compression molding with a Gibrite laboratory press under a pressure of 24 MPa for 90 s at 190°C. This low value of

thickness ensures a homogeneous oxidation in the whole sample thickness during thermal exposures in air up to temperatures of 200°C.

After processing, PE films were characterized by conventional laboratory techniques. Their main characteristics are: melting point  $T_{m0} = 127.8 \pm 1.0^\circ\text{C}$ , crystallinity ratio  $X_{C0} = 53 \pm 3\%$ , density  $\rho_0 = 0.932 \text{ g.cm}^{-3}$ , weight and number average molar masses  $M_{w0} = 120 \pm 15 \text{ kg.mol}^{-1}$  and  $M_{n0} = 8 \pm 2 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

## 2.2 Oxidative ageing conditions

PE films were thermally aged below and above their initial melting point at the temperatures of 80, 90, 100, 110, 120 and 140°C in air-ventilated ovens regulated at  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

## 2.3 Experimental methods

PE films were regularly removed from ovens and cooled at room temperature in a desiccator containing silica-gel. After complete cooling, they were characterized by a series of complementary analytical methods in order to determine the resulting changes at the molecular and macromolecular scales.

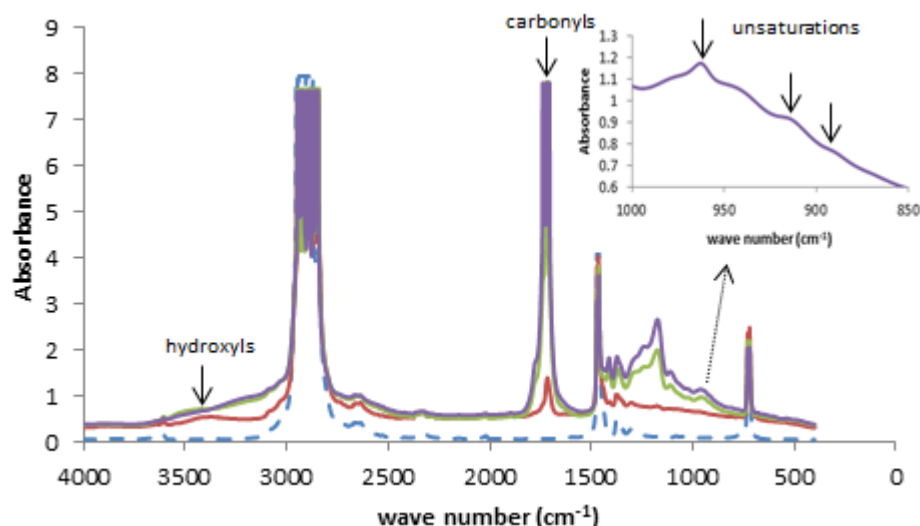
### 2.3.1 FTIR analysis

The course of oxidation was monitored by FTIR spectrophotometry in a transmittance mode. The IR spectra of virgin and thermo-oxidized PE films were determined with a Perkin-Elmer Frontier device within the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  range by averaging the 32 scans obtained with a minimal resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As previously observed by Tireau *et al.* [27], oxidation leads to two main modifications in IR spectra (Figure 1):

- Between 3100 and 3700  $\text{cm}^{-1}$ , the sudden appearance and rapid increase of a broad absorption band centered around 3400  $\text{cm}^{-1}$  and assigned to the stretching vibration of the O-H bond of hydroperoxides, alcohols and carboxylic acids.
- Between 1690 and 1760  $\text{cm}^{-1}$ , the sudden appearance and rapid increase of a narrower absorption band having a maximum at 1718  $\text{cm}^{-1}$  and assigned to the stretching vibration of the C=O bond of many potential carbonyl compounds in particular: aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters and lactones.





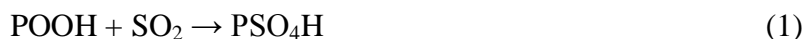
**Figure 1:** IR spectra of PE films before (dash lines) and after thermal exposure at 120°C in air (solid lines). The inset shows an enlargement of the absorption regions characteristic to unsaturations.

The identification of these different oxidation products and the determination of their elementary contribution to both composite absorption bands have required to couple FTIR spectrophotometry with chemical derivatization techniques, in particular with SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> treatments (see next section).

In IR spectra, oxidation also results in a slow growth of the small absorption bands located at 965, 910 and 888 cm<sup>-1</sup> and characteristic respectively to vinylene, vinyl and vinylidene unsaturations (see inset of Figure 1). These latter are initially present in low concentration as structural defects in the PE matrix. Their concentration changes *versus* exposure time was determined using the Beer-Lambert's law and taking values of molar extinction coefficient of 160, 120 and 100 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectively [5,27,46,47].

### 2.3.2 POOH titration by SO<sub>2</sub>-FTIR

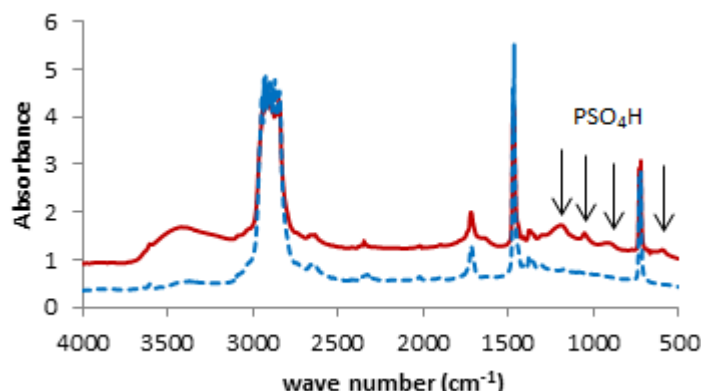
Virgin and thermo-oxidized PE films were exposed in a closed glass vessel at room temperature in an atmosphere totally saturated in sulfur dioxide for converting all hydroperoxides into hydrosulfates according to the following reaction [25]:



Gaseous SO<sub>2</sub> was generated from a highly concentrated solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> into HCl (typically 2500 g.L<sup>-1</sup>) deposited at the bottom of the vessel. After a period of 1 week, after which reaction (1) was completed, the films were analyzed by FTIR spectrophotometry.

Examples of IR spectra of thermo-oxidized PE films after and before SO<sub>2</sub> treatment are presented in Figure 2. As expected, SO<sub>2</sub> treatment leads to a significant reduction of the absorbance of the hydroxyl region (typically between 3100 and 3700 cm<sup>-1</sup>) and the formation of four new absorption bands characteristic to hydrosulfates at 1177 cm<sup>-1</sup> (O=S=O), 1050 cm<sup>-1</sup> (S=O), 910 cm<sup>-1</sup> (S-O-C) and 593 cm<sup>-1</sup> (C-S). In agreement with the literature [25,28], the

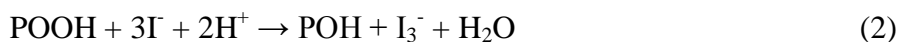
absorbance at  $1050\text{ cm}^{-1}$  was chosen for calculating the POOH concentration with the Beer-Lambert's law taking a value of molar extinction coefficient of  $155\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 2:** Example of IR spectra of thermo-oxidized PE films before (dash lines) and after (solid lines)  $\text{SO}_2$  treatment. Thermal ageing conditions:  $100^\circ\text{C}$  in air for 216 h.

### 2.3.3 POOH titration by iodometry

Hydroperoxide concentration was also determined by iodometry which is, to date, the most used analytical method for PP in the literature because of its supposedly high reliability [27,31]. This method is based on the reduction of the hydroperoxides by sodium iodide in an acidic medium according to the following reaction [26,33,37]:



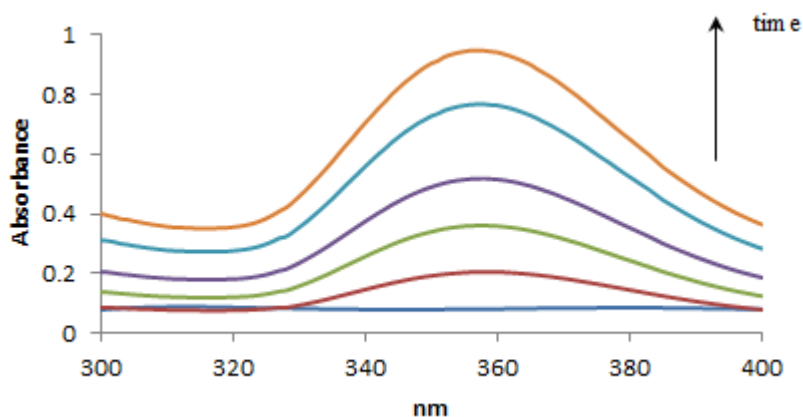
Samples of about 10 mg were immersed in 7 mL of solution made by a mixture of isopropanol and acetic acid solvents (10:1) in a two neck glass flask equipped with a bulb condenser. When refluxing, 4 mL of solution made of sodium iodide dissolved into isopropanol (at a concentration of  $200\text{ g.L}^{-1}$ ) was added with a syringe throughout the side neck. After a period of 15 min, after which reaction (2) was completed, the mixture was quenched up to room temperature with 25 mL of distilled water.

$\text{I}_3^-$  ions were titrated by UV spectrophotometry at 355 nm with a Perkin-Elmer Lambda 35 device. Their concentration was calculated with the Beer-Lambert's law taking a value of molar extinction coefficient of  $25\,000\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . The POOH concentration was then deduced with the following equation:

$$[\text{POOH}] = \frac{[\text{I}_3^-] \times V_{\text{solution}}}{m_{\text{PE}}} \times \rho_{\text{PE}} \quad (3)$$

where  $V_{\text{solution}}$  is the volume of the solution,  $m_{\text{PE}}$  is the mass of the PE film, and  $\rho_{\text{PE}}$  is the PE density.

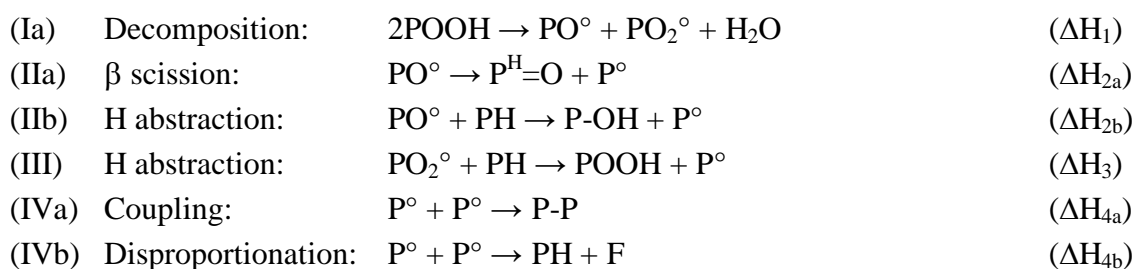
Examples of UV spectra of virgin and thermo-oxidized PE films after sodium iodide treatment are presented in Figure 3. One observes clearly an increase in the absorption band at 355 nm with the exposure time at 100°C in air.



**Figure 3:** Examples of UV spectra of virgin and thermo-oxidized PE films after sodium iodide treatment. Thermal ageing conditions: 100°C in air for 216 h.

### 2.3.4 POOH titration by MDSC

Finally, the POOH concentration was determined by MDSC. This method is based on the measurement of the decomposition enthalpy of hydroperoxides in a neutral atmosphere, typically between 130 and 200°C. In this temperature range, the POOH decomposition is mainly bimolecular [17,18]. The resulting alkoxy and peroxy radicals rearrange into alkyl radicals, which then recombine by coupling or disproportionation. Thus, the simplified mechanistic scheme of POOH decomposition can be written such as:



where F accounts for a vinylidene double bond and  $\Delta H_i$  are the elementary enthalpies of the chemical events under consideration.

The corresponding total decomposition enthalpy (expressed in kJ per mole of POOH) is the algebraic sum of all elementary enthalpies:

$$\Delta H_{\text{theory}} = \Delta H_1 + \alpha_2 \Delta H_{2a} + (1 - \alpha_2) \Delta H_{2b} + \Delta H_3 + \alpha_4 \Delta H_{4a} + (1 - \alpha_4) \Delta H_{4b} \quad (4)$$

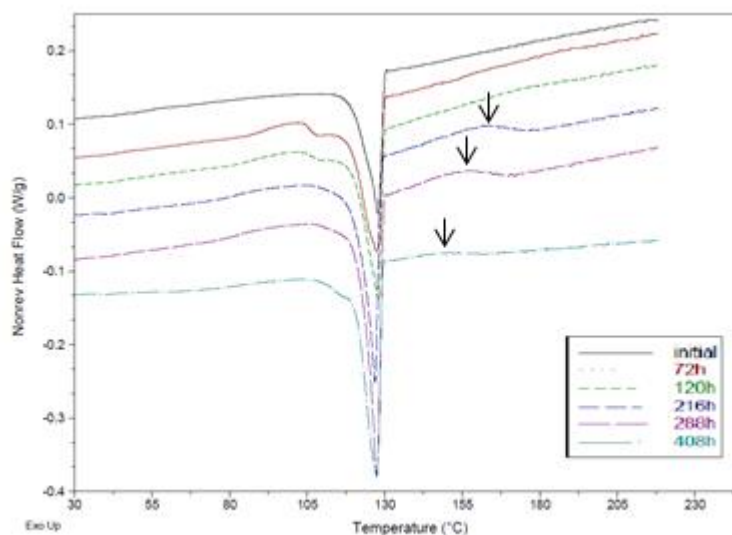
where  $\alpha_2$  and  $(1 - \alpha_2)$  are the respective partition coefficients between reaction paths (IIa) and (IIb), and  $\alpha_4$  and  $(1 - \alpha_4)$  those between reaction paths (IVa) and (IVb). In the case of PE, but

also of copolymers and terpolymers based on the ethylene monomer (*e.g.* EPR and EPDM), typical values for these coefficients are:  $\alpha_2 = 0.7$  and  $\alpha_4 = 0.5$  [48,49].

Values of  $\Delta H_i$  were calculated from the classical concepts of thermochemistry, *i.e.* as a function of the dissociation energies of the different chemical bonds broken or formed in each chemical event. Their calculation is detailed in Appendix A. It comes finally:  $\Delta H_{\text{theory}} = -291 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Samples of about 5 mg were heated under a nitrogen flow of  $50 \text{ mL.min}^{-1}$  from 20 to  $220^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $1^\circ\text{C.min}^{-1}$  and a superimposed temperature modulation (of amplitude =  $0.159^\circ\text{C}$  and period = 60 s) in the cavity of a TA Instruments Q1000 calorimeter. The decomposition enthalpy of hydroperoxides  $\Delta H_{\text{POOH}}$  was determined graphically in the non-reversible MDSC signal as the area under the exotherm located in the  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  range, *i.e.* just above the contribution of the melting endotherm centered around  $128^\circ\text{C}$ .

Examples of non-reversible MDSC thermograms of virgin and thermo-oxidized PE films are presented in Figure 4. The top of the decomposition exotherm is indicated by an arrow. One observes clearly an increase then a decrease in the area of this peak with the exposure time in air at  $100^\circ\text{C}$ .



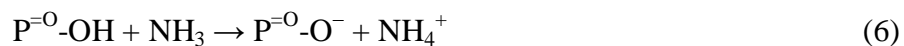
**Figure 4:** Examples of non-reversible MDSC thermograms of virgin and thermo-oxidized PE films. Thermal ageing conditions:  $100^\circ\text{C}$  in air for 408 h. The arrows indicate the maxima of the decomposition exotherm of POOH.

The POOH concentration was then deduced with the following equation:

$$[\text{POOH}] = \frac{\Delta H_{\text{POOH}}}{\Delta H_{\text{theory}}} \quad (5)$$

### 2.3.5 Carbonyl titration by FTIR–NH<sub>3</sub>

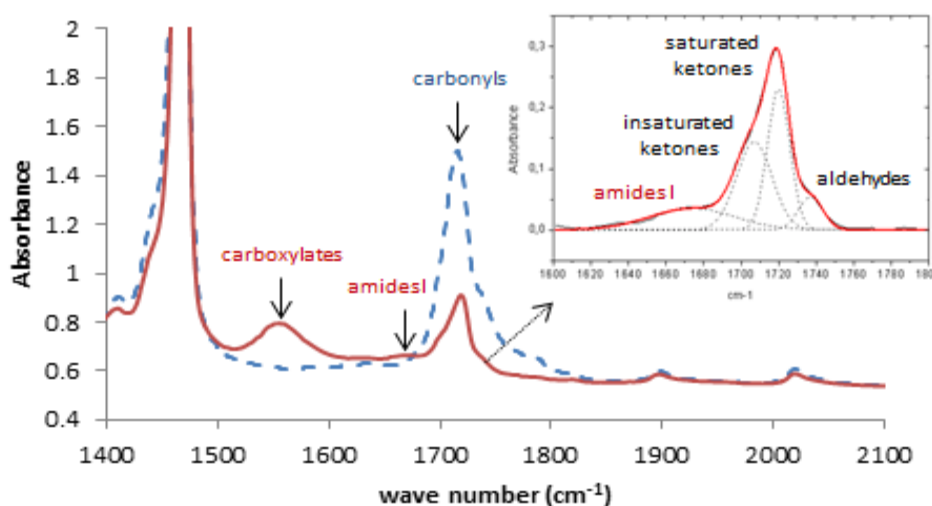
Virgin and thermo-oxidized PE films were exposed in a closed glass vessel at room temperature in an atmosphere totally saturated in ammonia for converting all carboxylic acids and esters respectively into ammonium carboxylates and primary amides according to the following reactions [50,51]:



Gaseous NH<sub>3</sub> was generated from a pure NH<sub>3</sub> solution deposited at the bottom of the vessel maintained under vacuum (*i.e.* 10<sup>-3</sup> bars) for 10 minutes. After a period of 1 week, after which reactions (6) and (7) were completed [52], the films were analyzed by FTIR spectrophotometry.

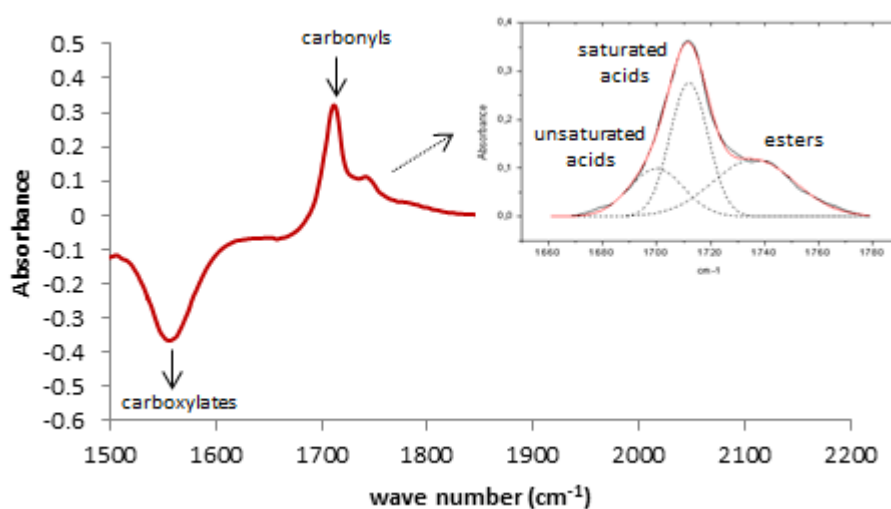
Examples of IR spectra of thermo-oxidized PE films after and before NH<sub>3</sub> treatment are presented in Figure 5. As expected, NH<sub>3</sub> treatment leads to a significant reduction of the absorbance of the carbonyl region (typically between 1690 and 1760 cm<sup>-1</sup>) and the formation of two new absorption bands characteristic to ammonium carboxylates and primary amides respectively centered around 1555 and 1680 cm<sup>-1</sup>. The concentrations of carboxylic acids and esters were calculated with the Beer-Lambert's law from the absorbances at 1555 and 1680 cm<sup>-1</sup> and taking values of molar extinction coefficient of 330 and 405 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectively [26,51,53].

An example of mathematical deconvolution (with Origin 8 commercial software) of the composite absorption band relative to carbonyl groups not having reacted with NH<sub>3</sub> is shown in the inset of Figure 5. It appears clearly that this remaining band is composed of three elementary contributions attributed to unsaturated and saturated ketones (at 1705 and 1719 cm<sup>-1</sup> respectively) and aldehydes (at 1736 cm<sup>-1</sup>). The total concentrations of ketones and aldehydes were calculated with the Beer-Lambert's law from the absorbances at 1705, 1719 and 1680 cm<sup>-1</sup> and taking values of molar extinction coefficient of 300, 300 and 155 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectively [27].



**Figure 5:** Example of IR spectra of thermo-oxidized PE films before (dash lines) and after (solid lines)  $\text{NH}_3$  treatment. Thermal ageing conditions:  $100^\circ\text{C}$  in air for 216 h. The inset shows the deconvolution of the composite absorption band relative to carbonyl groups not having reacted with  $\text{NH}_3$ .

An example of subtraction in the carbonyl region of the IR spectra obtained before and after  $\text{NH}_3$  treatment is reported in Figure 6. The mathematical deconvolution (with Origin 8 commercial software) of the resulting composite absorption band allowed evidencing the elementary contributions of the two types of carbonyl groups having reacted with  $\text{NH}_3$ , *i.e.* carboxylic acids (at  $1700$  and  $1713\text{ cm}^{-1}$ ) and esters (at  $1738\text{ cm}^{-1}$ ). These contributions allowed confirming the concentration values of carboxylic acids and esters determined previously from the absorption bands of their reaction products with  $\text{NH}_3$ . The total concentrations of carboxylic acids and esters were calculated with the Beer-Lambert's law from the absorbances at  $1700$ ,  $1713$  and  $1738\text{ cm}^{-1}$  and taking values of molar extinction coefficient of  $680$ ,  $680$  and  $590\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectively [27,54].



**Figure 6:** Example of subtraction in the carbonyl region of the IR spectra obtained before and after  $\text{NH}_3$  treatment (see Figure 5). Thermal ageing conditions:  $100^\circ\text{C}$  in air for 216 h. The inset shows the deconvolution of the remaining composite absorption band relative to carbonyl groups having reacted with  $\text{NH}_3$ .

To summarize, FTIR–NH<sub>3</sub> allowed detecting and titrating four main types of carbonyl groups during the course of PE thermal oxidation: ketones, carboxylic acids, aldehydes and esters. To demonstrate that it is a quite reliable analytical method, the summation of the elementary concentrations these carbonyl groups was compared to their total concentration determined with the Beer-Lambert's law from the absorbance at 1718 cm<sup>-1</sup> before NH<sub>3</sub> treatment. To satisfy this equality, it was necessary to take a value of 335 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> for the composite coefficient of molar extinction which, according to literature [5], is quite realistic.

### 2.3.6 Measurement of molecular masses by HT–GPC

The consequences of the thermal oxidation on the macromolecular structure of PE were determined at 140°C by HT–GPC. Experiments were carried out with a PL-GPC 220 Agilent Technologies device equipped with a guard column, two columns branded PLGel Olexis connected in series, and three different (refractive index, viscometer and light scattering) detectors acting in concert and providing distinct but complementary information. This advanced technology allows a direct measurement of the molecular masses (without extrapolation, correction or column calibration) and degree of branching in a single experiment. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) stabilized by 0.025 wt% of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT). It was filtered with a 1 µm pore size membrane (in glass fibre) before use. The injection volume was 100 µL and the flow rate was 1 mL.min<sup>-1</sup>. PE samples were dissolved in BHT/TCB (at a concentration of 2 g.L<sup>-1</sup>) at 140°C under stirring for 1 hour.

## 3. Results and discussion

First of all, the course of the PE thermal oxidation was monitored at molecular scale.

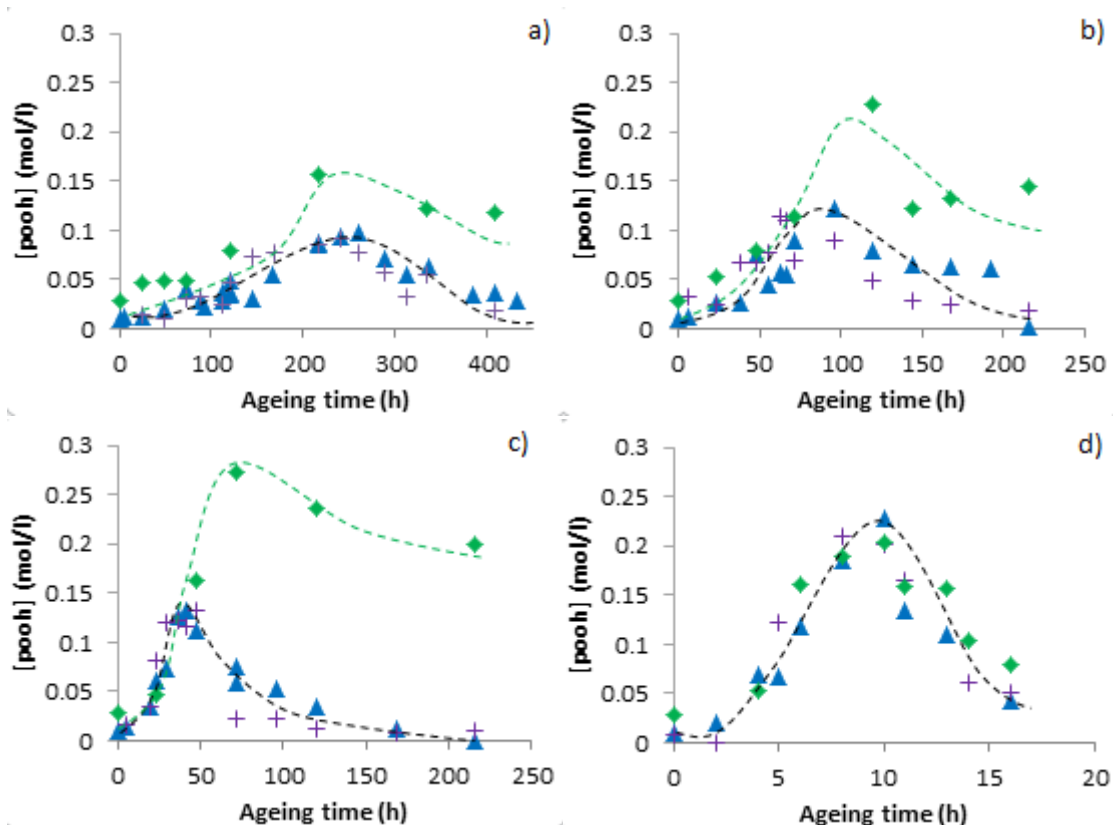
### 3.1 Molecular scale

#### 3.1.1 Changes in POOH concentration

Figure 7 displays the changes in POOH concentration *versus* exposure time in air between 100 and 140°C determined by the three analytical methods under study (*i.e.* SO<sub>2</sub>–FTIR, iodometry and MDSC). One observes that POOH accumulate in PE films up to a maximum concentration ([POOH]<sub>S</sub>) characterizing a steady-state, *i.e.* an equilibrium state between their formation in propagation and their decomposition in initiation (see thermal oxidation scheme presented in introduction). The time to reach [POOH]<sub>S</sub> is called “oxidation induction time” (ti). It appears clearly that [POOH]<sub>S</sub> is an increasing function of temperature, whereas ti is a decreasing function of temperature.

However, as the substrate concentration depletes during the thermal exposure, the steady-state cannot be maintained indefinitely and thus, the POOH concentration ends up decreasing. It is interesting to notice that the initial value of [POOH] is ranged between 1 × 10<sup>-2</sup> and 3 × 10<sup>-2</sup>

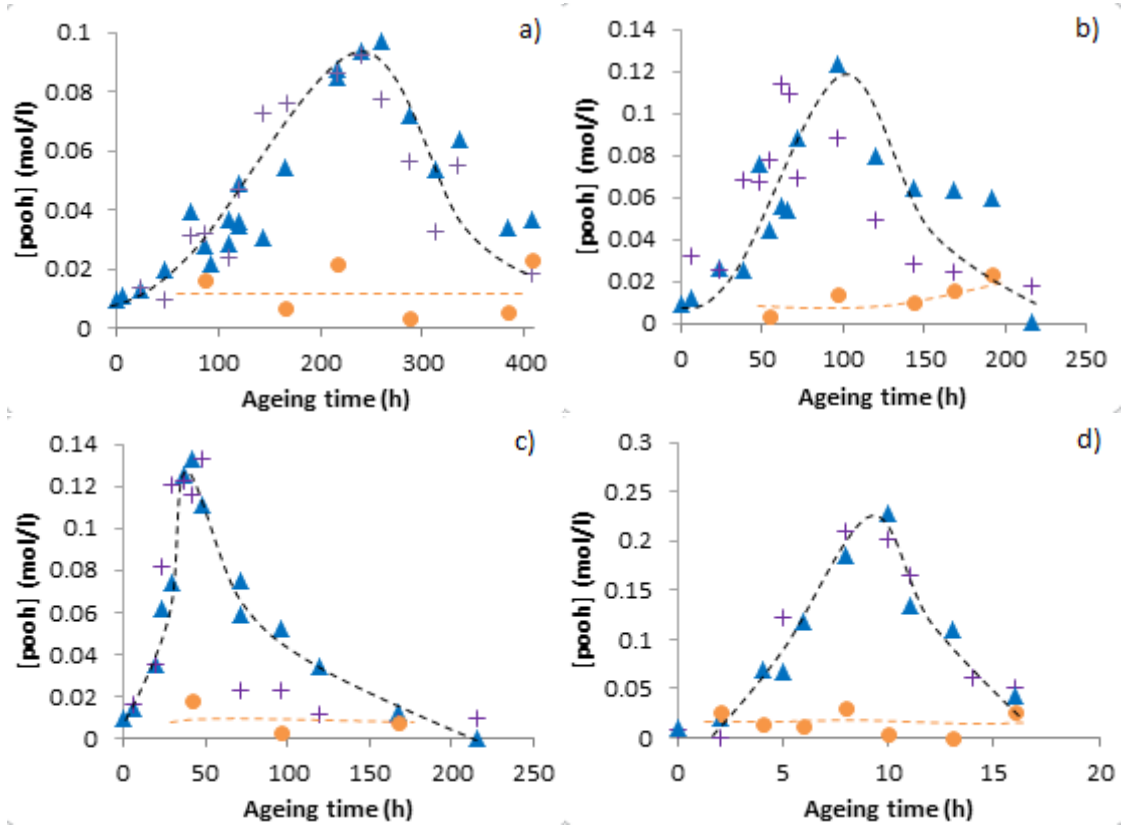
mol.L<sup>-1</sup> which, according to literature [17], corresponds to a very low pre-oxidation level of PE films. Such an order of magnitude is commonly used for simulating the thermal oxidation kinetics of unstabilized and unfilled PE matrices in the literature [10,11,18].



**Figure 7:** Changes in POOH concentration during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison of the results obtained by three different titration methods: SO<sub>2</sub>-FTIR (▲), iodometry (◆) and MDSC (+).

It appears clearly that SO<sub>2</sub> × FTIR and MDSC lead to very similar results. As previously said in introduction, MDSC is considered as the most relevant method for POOH titration by many authors [33,36,37]. To demonstrate that it titrates only POOH, complementary MDSC experiments were made on thermo-oxidized PE films after SO<sub>2</sub> treatment, *i.e.* after total conversion of POOH into hydrosulfates. As expected, the resulting POOH concentrations are very low: they are typically ranged between  $3 \times 10^{-3}$  and  $3 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> (Figure 8). This upper boundary is of the order of magnitude of the initial POOH concentration of PE films (*i.e.* 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>), which roughly corresponds to the detection threshold of the two spectrochemical techniques under study (*i.e.* iodometry and SO<sub>2</sub>-FTIR). Because of its greater sensitivity, MDSC was chosen as reference titration method in this study.





**Figure 8:** Changes in POOH concentration determined by MDSC before (+) and after (●)  $\text{SO}_2$  treatment of thermo-oxidized PE films. Thermal ageing conditions: 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d) in air.

In contrast, the fact that  $\text{SO}_2$ -FTIR gives access to the same POOH concentrations than MDSC is quite surprising given the numerous potential sources of error reported for this method in the literature [25,28,55]. It can be concluded that: i) The experimental protocol developed in this study, but also the way to exploit results, are rigorous; ii) Hydrosulfates are relatively stable at ambient temperature contrarily to the previous findings of Jacobson [25]. Finally, a kinetic analysis was performed to confirm definitively the reliability of both titration methods. In particular, it was tried to demonstrate the correctness of the values of  $[\text{POOH}]_S$  and  $(t_i)$ . Since POOH decomposition is mainly bimolecular in the temperature range under investigation, it was possible to derive the analytical expressions of both quantities from the thermal oxidation mechanistic scheme presented in introduction [17,18]:

$$[\text{POOH}]_S = \frac{k_3[\text{PH}]_0}{2\sqrt{k_{1b}k_6}} \quad \text{and} \quad t_i = \frac{1 - \ln Y_0}{k_3[\text{PH}]_0 \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_6}}} \quad (8)$$

where  $k_{1b}$ ,  $k_3$  and  $k_6$  are the respective rate constants of initiation, propagation and apparent termination steps. Their respective Arrhenius laws have been determined in a previous publication [10]. As an information, they are recalled in Table 1.  $[\text{PH}]_0$  is the initial concentration of methylene groups in the amorphous phase (*i.e.* 60 mol.L<sup>-1</sup>) and  $Y_0$  is the reduced initial concentration of POOH:

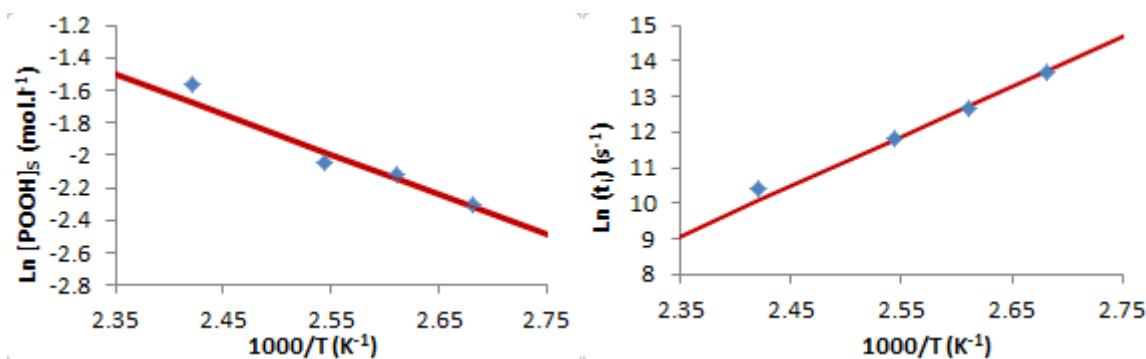
$$Y_0 = \frac{[\text{POOH}]_0}{[\text{POOH}]_S} \quad (9)$$

In a first approach, the detection threshold of the spectrochemical techniques (*i.e.*  $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) was assigned to  $[\text{POOH}]_0$ .

Rate constant ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	Pre-exponential factor ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	Activation energy ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$k_{1b}$	$2.8 \times 10^9$	105
$k_3$	$1.5 \times 10^{10}$	73
$k_6$	$3.0 \times 10^9$	0

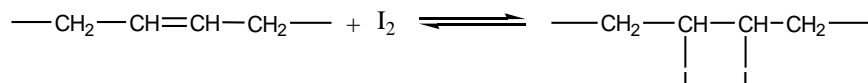
**Table 1:** Arrhenius parameters of some rate constants of PE thermal oxidation.

Theoretical values of  $[\text{POOH}]_S$  and  $t_i$  were calculated with the equation (8). They are compared to experimental results in the Arrhenius diagrams of Figure 9. One observes a satisfying agreement between theory and experiment, which demonstrates the reliability of the  $\text{SO}_2$ -FTIR and MDSC methods. It is also interesting to notice that the slopes of these straight-lines give access to the activation energies of  $[\text{POOH}]_S$  and  $t_i$ . They are respectively of  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  and  $118 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

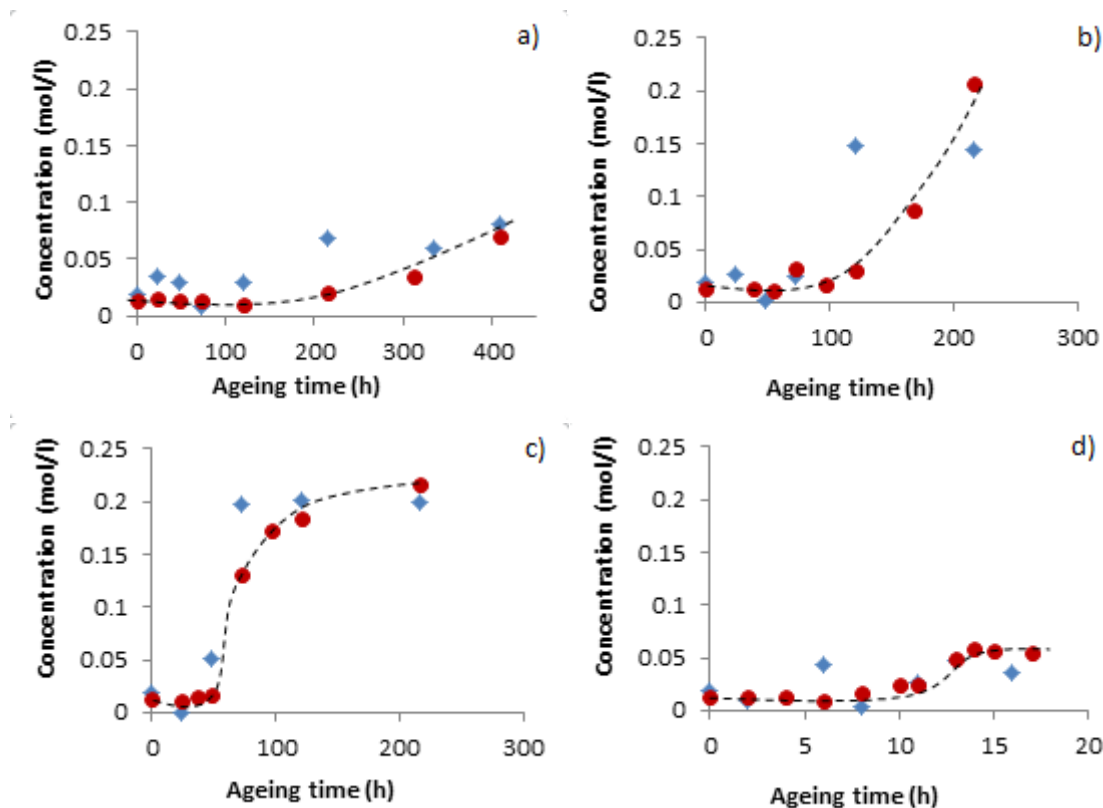


**Figure 9:** Arrhenius graphs of the maximal POOH concentration (left) and oxidation induction time (right) of PE films in air between 100 and 140°C. Comparison between experiment (points) and theory (solid lines).

Iodometry leads to the same results than  $\text{SO}_2$ -FTIR and MDSC in melt state (Figure 10d). In contrast, it overestimates strongly the POOH concentration after the end of the induction period in solid state (Figure 10a, 10b and 10c). This concentration gap is an increasing function of temperature. It can be concluded that iodometry does not only titrate POOH, but also other types of chemical species which accumulate at high conversion ratios of oxidation process. However, these species disappear rapidly above the melting point, *i.e.* presumably for a significant increase in molecular mobility. Among all the degradation products formed during the thermal oxidation of the PE matrix, only double bonds are capable of reacting with iodine [56,57]. According to Tutorskii *et al.* [57], this reaction would be written such as:



The validity of this assumption was checked by FTIR spectrophotometry. Figure 10 displays the changes in the total concentration of double bonds (*i.e.* including vinylene, vinyl and vinylidene unsaturations) *versus* exposure time in air between 100 and 140°C. It appears clearly that this concentration is the same order of magnitude than the absolute value of the gap between the POOH concentrations previously determined by iodometry and MDSC (or SO<sub>2</sub>-FTIR), *i.e.* [POOH]<sub>iodometry</sub> – [POOH]<sub>MDSC</sub>.



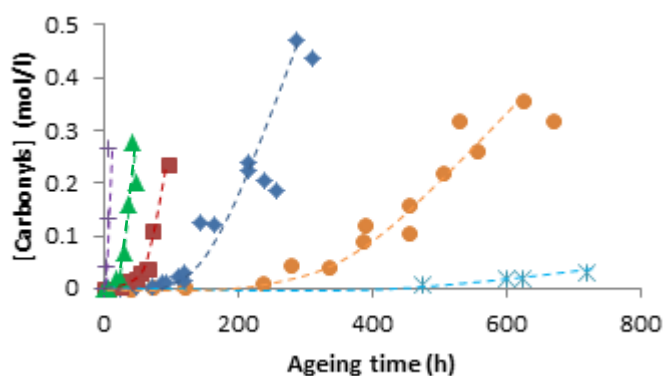
**Figure 10:** Changes in the total concentration of double bonds (●) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison with the gap between the POOH concentrations determined by iodometry and MDSC (or SO<sub>2</sub>-FTIR) (◆).

This assumption can be also supported by kinetic considerations. Indeed, it is well known that changes in molecular mobility affect preferentially the rate of chemical reactions involving reactive species in very low concentration in the polymer matrix. In the case of thermal oxidation, these species are PO<sub>2</sub><sup>•</sup> radicals. In saturated hydrocarbon polymers, these radicals propagate oxidation by hydrogen abstraction. In contrast, in polydiene elastomers, an alternative path is the fast addition of PO<sub>2</sub><sup>•</sup> radicals onto double bonds [58,59]. For sake of simplification, this second propagation is usually neglected for PE (see thermal oxidation mechanistic scheme presented in introduction) because double bonds are formed in a too low

concentration to really play a key kinetic role. Many authors considered that double bonds are mainly formed in termination steps by disproportionation of radical species [9]. In the present case, it is suspected that their consumption by  $\text{PO}_2^\circ$  peroxy radicals is facilitated by a sudden increase in molecular mobility, typically when the polymer reaches its liquid state.

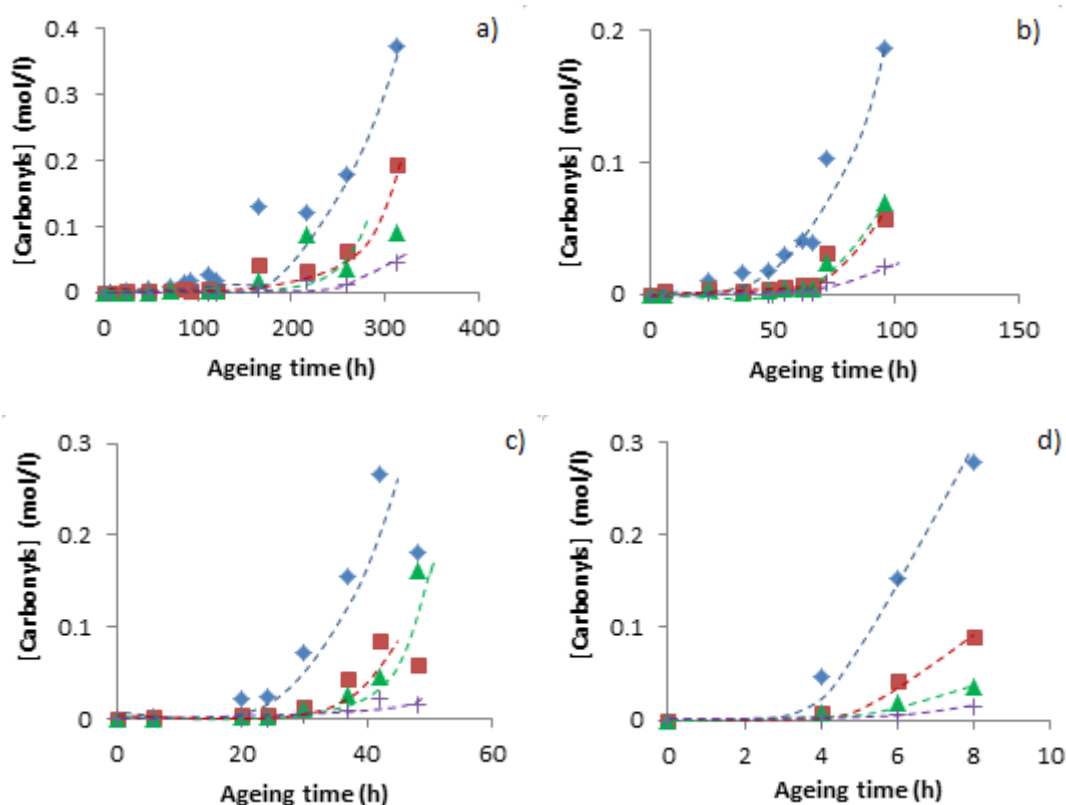
### 3.1.2 Changes in carbonyl concentration

Figure 11 displays the changes in the total concentration of carbonyl products *versus* exposure time in air between 80 and 140°C determined by FTIR analysis of the composite absorption band centered at  $1718\text{ cm}^{-1}$ . As already reported in previous studies [1,10] and explained in introduction, one observes a sudden auto-acceleration of the oxidation reaction from the end of the induction period. Then, oxidation reaches a maximal rate characterising a steady-state when  $t \approx t_i$ . This rate is an increasing function of temperature.



**Figure 11:** Changes in the total concentration of carbonyl groups during the thermal ageing of PE films in air at 80°C (✱), 90°C (●), 100°C (◆), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+).

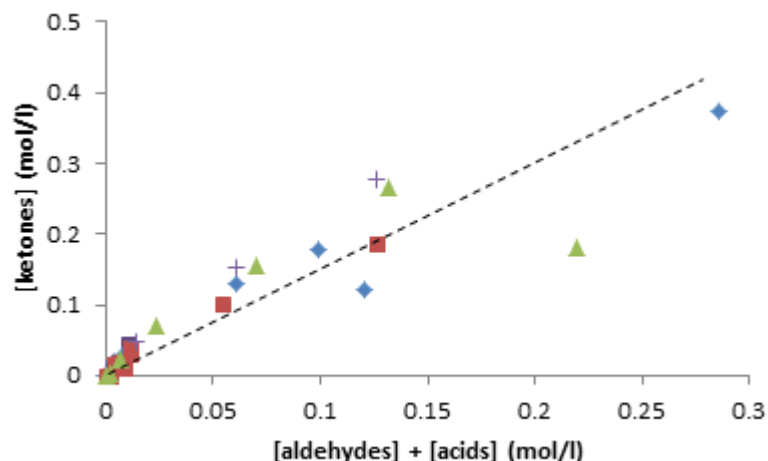
Let us remember that four main types of carbonyl groups have been identified by  $\text{NH}_3$ -FTIR in experimental part: unsaturated and saturated ketones (at  $1705\text{ cm}^{-1}$  and  $1719\text{ cm}^{-1}$  respectively), carboxylic acids (at  $1700\text{ cm}^{-1}$  and  $1713\text{ cm}^{-1}$ ), aldehydes (at  $1736\text{ cm}^{-1}$ ) and esters (at  $1738\text{ cm}^{-1}$ ). Figure 12 displays their concentration changes *versus* exposure time in air between 100 and 140°C. As previously reported by Salvalaggio *et al.* [50], it appears clearly that ketones are majority before all other carbonyl products. They represent about  $65 \pm 10\text{ mol\%}$  of the totality of carbonyl groups whatever the exposure time and temperature, against about  $15 \pm 5\text{ mol\%}$  for aldehydes and carboxylic acids, and  $5 \pm 2\text{ mol\%}$  for esters. It can be thus concluded that the accumulation curves of the different carbonyl products are homothetic, *i.e.* they result from the same oxidation kinetics. In particular, they exhibit the same induction period.



**Figure 12:** Changes in the concentration of ketones (♦), aldehydes (■), carboxylic acids (▲) and esters (+) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d).

As an illustration, the concentration of ketones, determined for all the exposure times and temperatures under study, have been plotted *versus* the sum of the concentrations of aldehydes and carboxylic acids in Figure 13. One observes that all the points are put around a single master straight-line passing through the origin and having for slope:

$$\frac{[\text{ketones}]}{[\text{aldehydes}] + [\text{carboxylic acids}]} = 1.4 \quad (10)$$

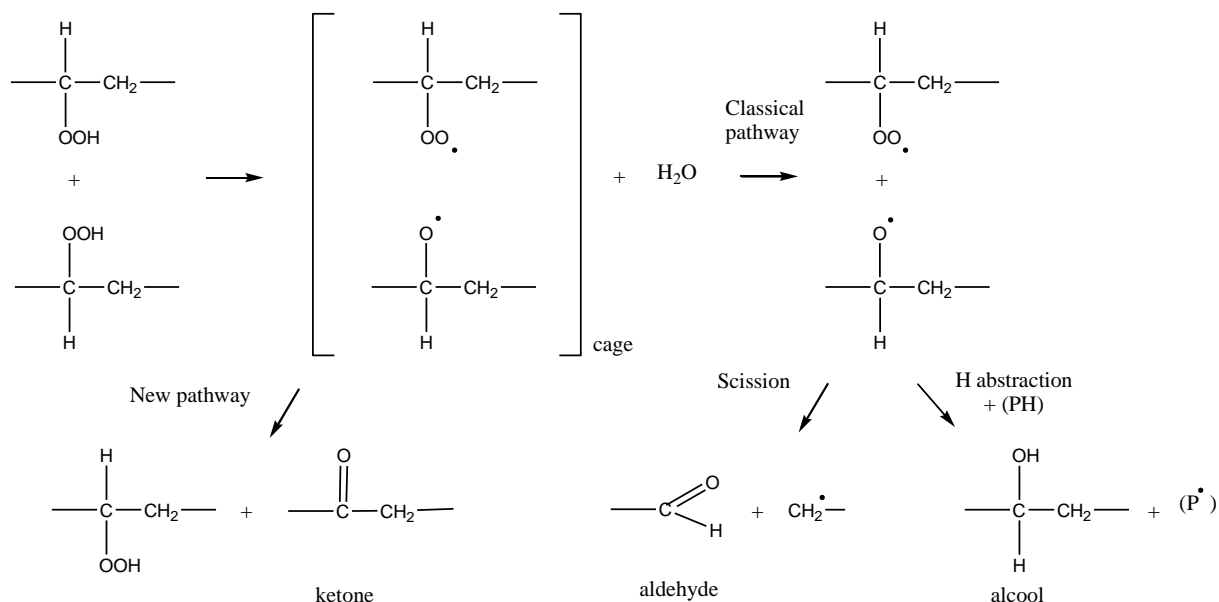


**Figure 13:** Concentration of ketones versus sum of the concentrations of aldehydes and carboxylic acids of thermo-oxidized PE films in air at 80°C (x), 90°C (•), 100°C (♦), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+).

Let us recall that carbonyl products can only be formed in initiation and termination steps. However, as the rate constants of both reactions exhibit very different values of activation energy (see Table 1), there is only one way to get the kind of correlation of Figure 13: each reaction must lead to the formation of all types of carbonyl groups (at least, those which predominate, *i.e.* ketones, aldehydes and carboxylic acids).

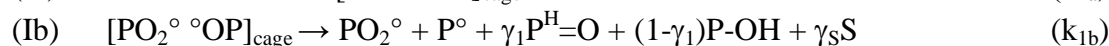
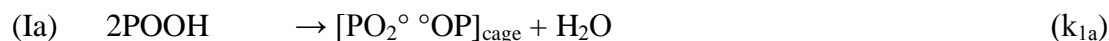
The case of termination was already elucidated in a previous publication, which has led to the proposal of the thermal oxidation mechanistic scheme seen in introduction [13,60]. According to this scheme, aldehydes result exclusively from the  $\beta$  scission of  $\text{PO}^\circ$  radicals (step VIId). However, as the dissociation energy of their C-H bond is significantly lower ( $\approx 368 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) than in methylene groups ( $\approx 393 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [61], aldehydes are highly sensitive to radical attacks. Therefore, their rapid oxidation leads to the formation of carboxylic acids, as proposed by many authors in the literature [41,62]. In first approach, one could simply show them into the thermal oxidation mechanistic scheme by replacing half of the aldehydes by carboxylic acids as already done, for instance, in the case of poly(ethylene terephthalate) (PET) [63]. At last, ketones are formed by disproportionation of  $\text{PO}^\circ$  radicals (event VIc).

The case of initiation is more complicated because, in the temperature range under study, the main source of radicals source is the bimolecular decomposition of  $\text{POOH}$  (Ib). If the formation of aldehydes and carboxylic acids can be explained with the same chemical events evoked in termination, in contrast, there is no suggestion of formation mechanism of ketones starting from two  $\text{POOH}$  in the literature. To tentatively overcome such a deficiency, the bimolecular decomposition of  $\text{POOH}$  has been modified as follows:



This new scheme is composed of two main competitive reaction pathways. According to the standard pathway, the bimolecular decomposition of POOH leads to the formation of a water and radicals ( $PO_2^\bullet$  and  $PO^\bullet$ ) which diffuse rapidly outside the cage. Then,  $PO^\bullet$  radicals rearrange rapidly by  $\beta$  scission or hydrogen abstraction to form  $P^\bullet$  radicals and a variety of oxidation products such as aldehydes (thus carboxylic acids) and alcohols. In contrast, according to the competitive pathway,  $PO_2^\bullet$  and  $PO^\bullet$  radicals remain trapped in the cage. They recombine by disproportionation leading to hydroperoxides and ketones. It is not an initiating event because it does not generate radical species. From a kinetic point of view, this mechanistic scheme should be now written such as:

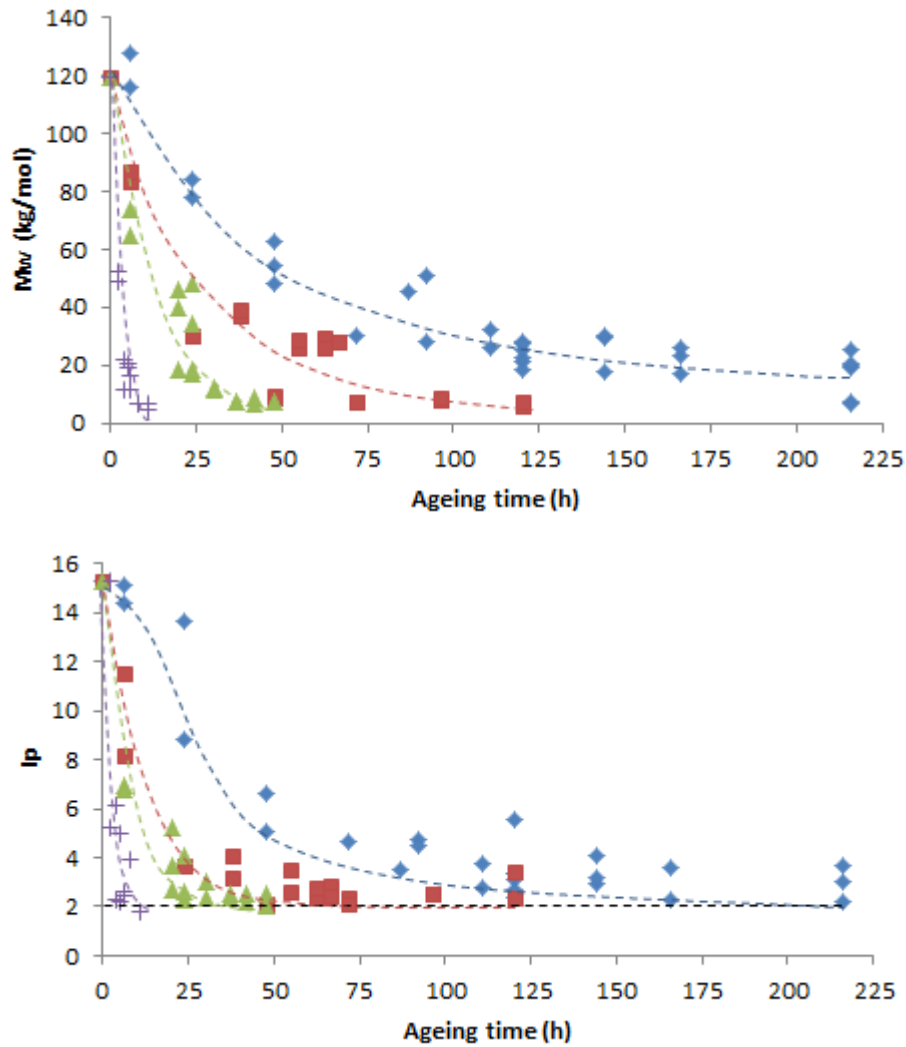
Bimolecular initiation:



The next section will be dedicated to the consequences of thermal oxidation at macromolecular scale.

### 3.2 Macromolecular scale

Figure 14 displays the changes in weight average molecular mass ( $M_w$ ) and polydispersity index ( $I_p$ ) versus exposure time in air between 100 and 140°C determined by HT-GPC. As already reported in previous studies [6,27,42], one observes that both quantities decrease catastrophically from the beginning of exposure, which suggests that an intensive chain scission process operates during the thermal oxidation of PE. As  $I_p$  tends eventually towards the asymptotic value of 2, it can be concluded that this is a “pure” chain scission process (*i.e.* with absence of crosslinking). The rate of chain scission is clearly an increasing function of temperature.



**Figure 14:** Changes in weight average molecular mass (top) and polydispersity index (bottom) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (♦), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+).

The absence of induction period confirms that HT-GPC is an analytical method more sensitive than common spectrochemical methods, in particular IRTF spectrophotometry. That is the reason why embrittlement of polyolefins is generally observed before the build-up onset of oxidation products [6]. However, this scenario is less clear if one refers to the number of chain scissions.

Since one chain scission creates a new macromolecular chain and two new chain-ends, the number of chain scissions can be simply written such as:

$$S = \left( \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \rho_0 \quad (11)$$

or

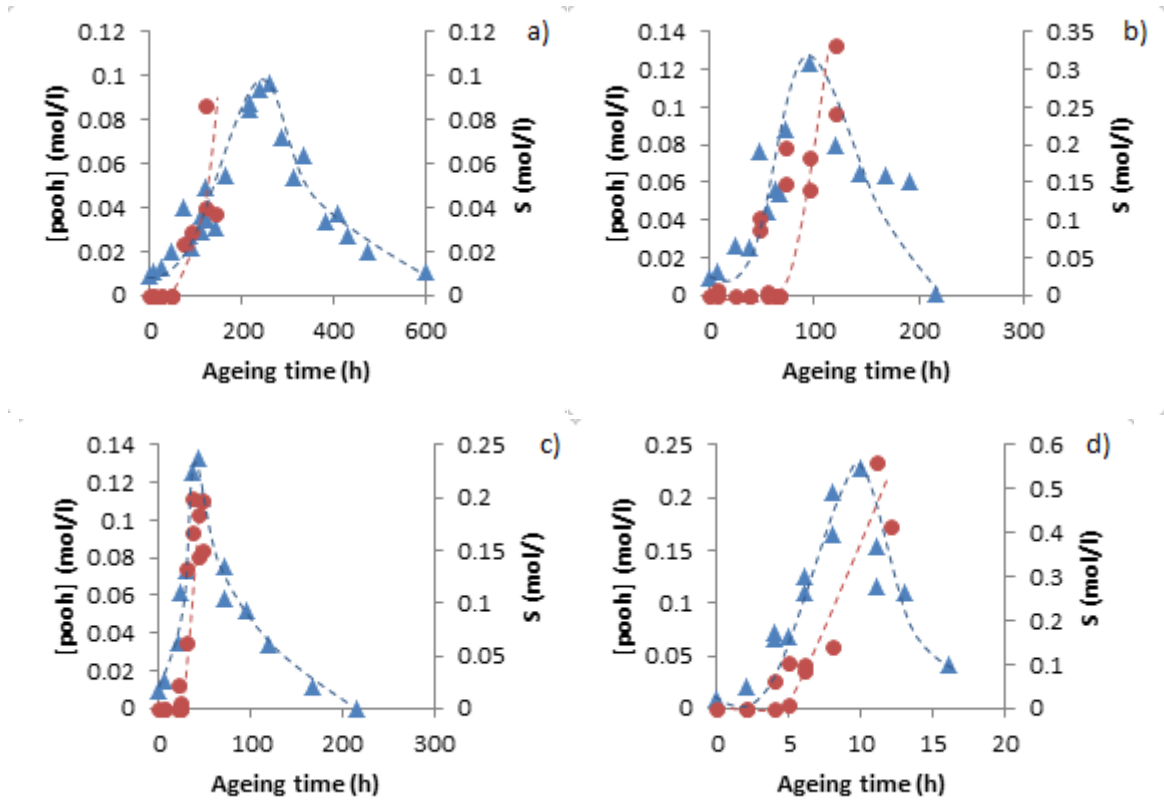
$$S = \left( \frac{I_p}{M_w} - \frac{I_{p0}}{M_{w0}} \right) \rho_0 \quad (12)$$



where  $\rho_0$  is the initial polymer density (expressed in  $\text{kg.L}^{-1}$  if  $M_n$  and  $M_w$  are given in  $\text{kg.mol}^{-1}$ ).

The changes in  $S$  in air between 100 and 140°C were calculated from equation (12). They are compared to the corresponding changes in  $[\text{POOH}]$  in Figure 15. It appears clearly that chain scissions are not numerous enough to be detected by GPC for about the first half of the induction period (*i.e.* for  $t_i/2$ ). This is due to the fact that the decrease in  $M_w$  is counterbalanced by the decrease in  $I_p$  in the early periods of exposure, thus maintaining the ratio  $I_p/M_w$  close to its initial value. However, when  $I_p$  approaches its asymptotic value, this ratio ends up becoming higher than its initial value. Thenceforth, the rate of chain scissions increases suddenly up to reach a maximal value ( $r_s$ ) when  $[\text{POOH}] \approx [\text{POOH}]_s$ . All these observations allow classifying the different analytical methods under study according to their sensitivity order:

$$\text{MDSC} \gtrsim \text{SO}_2\text{-FTIR} \approx \text{Iodometry} > \text{GPC} > \text{standard FTIR}$$



**Figure 15:** Changes in chain scission (●) during the thermal ageing of PE films in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison with the corresponding changes in POOH (▲).

In the case of a bimolecular decomposition of POOH, an analytical expression for  $r_s$  is:

$$r_s = \gamma'_s k_{1b} [\text{POOH}]_s^2 + 2\gamma''_s k_6 [\text{PO}_2]_s^2 \quad (13)$$

where  $\gamma'_s$  and  $\gamma''_s$  are the respective apparent yields of chain scissions in initiation and termination.

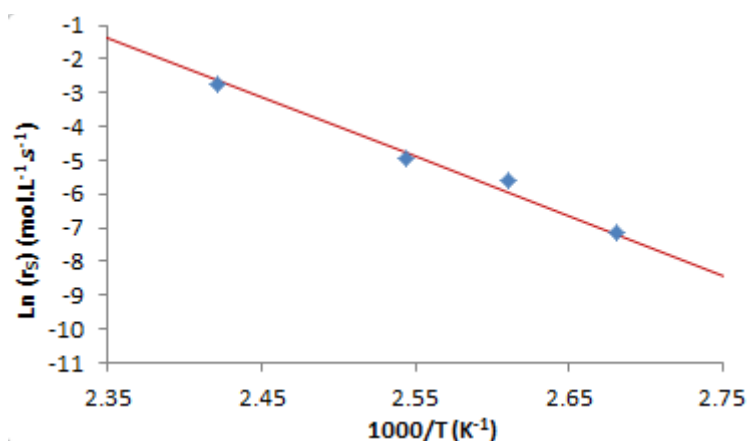
The maximal concentration of  $\text{PO}_2^\circ$  radicals has been reported elsewhere [17]:

$$[\text{PO}_2^\circ]_s = \frac{2k_{1b}[\text{POOH}]_s^2}{k_3[\text{PH}]} = \frac{k_3[\text{PH}]}{2k_6} \quad (14)$$

Introducing Equation 14 into Equation 13 gives finally:

$$r_s = (\gamma'_s + 2\gamma''_s) \frac{k_3^2[\text{PH}]^2}{4k_6} \quad (15)$$

Theoretical values of  $r_s$  were calculated with Equation 15 taking  $\gamma'_s = \gamma''_s = 0.6$  in the throughout the temperature range under investigation. They are compared to experimental results in the Arrhenius diagrams of Figure 16. One observes a satisfying agreement between theory and experiment, which confirms the reliability of the HT-GPC method. The activation energy of  $r_s$  is  $146 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

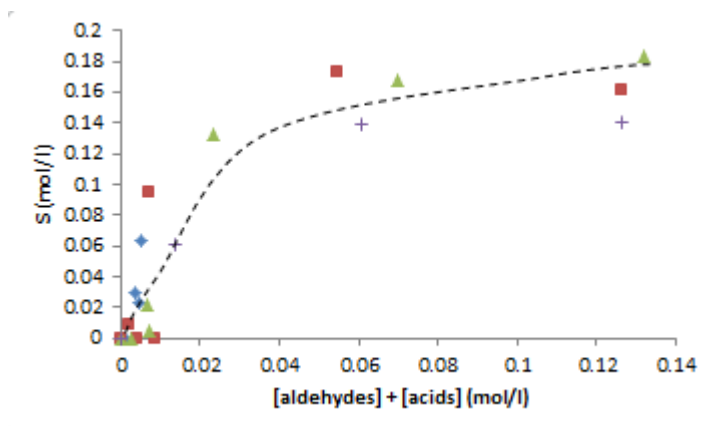


**Figure 16:** Arrhenius graphs of the maximal rate of chain scissions in PE films in air between 100 and 140°C. Comparison between experiment (points) and theory (solid lines).

Finally, the number of chain scissions, determined for all the exposure times and temperatures under study, have been plotted *versus* the sum of the concentrations of aldehydes and carboxylic acids in Figure 17. One observes that all the points are put around a single master curve passing from the origin. This correlation allows demonstrating the validity of the assumption (made in section 3.1.2) that aldehydes and their oxidation products (*i.e.* carboxylic acids) result exclusively from the  $\beta$  scission of  $\text{PO}^\circ$  radicals.

The fact that the sum of their concentration remains lower than the number of chain scissions suggests that one non-negligible part of these carbonyl products are lost as volatile compounds during the thermal exposure. As an example, it is well known that the acyl and carboxyl radicals, involved in the oxidation mechanism of aldehydes into carboxylic acids, can rearrange by  $\beta$  scission to give carbon monoxide and dioxide respectively [41]. Such respective decarbonylation and decarboxylation reactions could be taken into account by

lowering the values of the formation yields of carboxylic acids in initiation and termination steps.



**Figure 17:** Concentration of chain scissions versus the sum of the concentrations of aldehydes and carboxylic acids for PE films thermo-oxidized in air at 100°C (♦), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+).

To summarize, all these results highlight a strong correlation between the chemical processes induced by oxidation at molecular scale and their consequences at macromolecular scale.

#### 4. Conclusion

The thermal oxidation of additive-free PE was carefully investigated in air between 100 and 140°C at both molecular and macromolecular scales with several complementary analytical methods. On one hand, the POOH concentration was determined by iodometry, MDSC and SO<sub>2</sub>-FTIR, whereas carbonyls products were clearly identified and titrated by NH<sub>3</sub>-FTIR. It was shown that iodometry does not only detect POOH, but also other chemical species formed at high conversion ratios of the oxidation process, namely double bonds. On the other hand, the weight average molecular mass and polydispersity index were determined by HT-GPC for deducing the corresponding number of chain scissions. The different sensitivity levels of these techniques which had been identified.

A complementary kinetic analysis was made on key ageing criteria such as: oxidation induction time, maximal concentration of POOH and maximal rate of chain scissions, in order to show the efficiency of the kinetic modelling tool developed for predicting the thermal oxidation kinetics of PE in previous studies at the laboratory, but also for checking the correctness of experimental results.

Despite its apparent success, it appeared that this tool is unable to predict some important characteristics of the oxidation process such as: i) The formation of a large variety of carbonyl groups (mainly ketones, aldehydes and carboxylic acids); ii) The existence of a correlation between the concentrations of these different carbonyl groups; iii) The existence of a correlation between the number of chain scissions and the sum of the concentrations of aldehydes and their oxidation products (i.e. carboxylic acids).

To tentatively overcome these deficiencies, it was proposed to improve the thermal oxidation mechanistic scheme of which is derived the kinetic model. These improvements will consist in adding: i) An alternative reaction pathway for the bimolecular decomposition of POOH; ii) The rapid oxidation of aldehydes into carboxylic acids; iii) The loss of aldehydes and carboxylic acids as volatile compounds. The validity of these different assumptions will be checked in future studies.

#### References

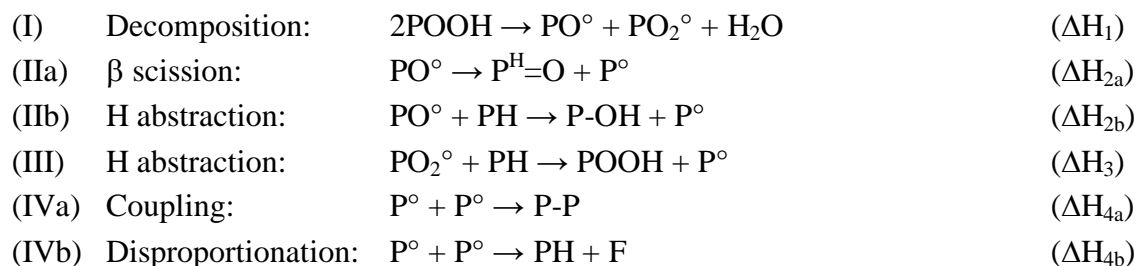
- [1] J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Afnor Technique, Paris, France, 1984.
- [2] B. Singh, N. Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, vol.93 (2008) 561-584
- [3] W. Habicher, I. Bauer et J. Pospisil. Organic phosphites as polymer stabilisers. *Macromolecular Symposia*, 225 (2005) 147-164.
- [4] K. Moller, T. Gevert, A. Holmstrom. Examination of a low density polyethylene (ldpe) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier. *Polymer Degradation and Stability* 73 (2001) 69-74.
- [5] I. Mkacher, Vieillissement thermique de gaines PE et PVC de câbles électriques, PhD thesis, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France, 2012.
- [6] B. Fayolle, E. Richaud, J. Verdu et F. Farcas. Embrittlement of polypropylene fibre during thermal oxidation. *Journal of Material Science* (2008) 43:1026-1032.
- [7] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, et L. Mandelkern. Tensile properties of crystalline polymers: Linear polyethylene. *Macromolecules*, 27:5297-5310, 1994.
- [8] B. G. Risch, S. Fox and R. A. van Delden Lifetime Prediction of Fiber Optic Cable Materials for Nuclear Power. Applications: Evaluation of Failure Mechanism, End of Life Criteria and Test Methodology. *International Wire & Cable Symposium. Proceedings of the 59th IWCS/IICIT*, 183-191, 2010
- [9] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier, Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I- The case of "pure" radiochemical initiation, *Polymer Degradation and Stability* 91(7) (2006) 1593-1597.
- [10] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier, Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II- Low temperature thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability* 91(7) (2006) 1598-1605.
- [11] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I-Chemical aspects, *Polymer Engineering and Science* 49(7) (2009) 1429-1437.
- [12] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *Journal of Materials Science* 43 (2008) 6999-7012.
- [13] N. Khelidj, Vieillissement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucleaire, Phd Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2006.
- [14] X. Colin, G. Teyssèdre, M. Fois, Ageing and degradation of multiphase polymer systems, in *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, vol. 2/2, edited by A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau and S. Thomas, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Chap. 21, pp. 797-841, 2011.
- [15] D.J. Carlsson, D.M. Wiles. The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products. *Macromolecules*, 1969, 2 (6), pp 587-597
- [16] W. D. Domke et H. Steinke. Oxidative structures in polyolefins: FTIR method of quantitative determination. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 24 (1986) 2701-2705.
- [17] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin & J. Verdu. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation & Stability*, 80 (1) (2003) 64-74.
- [18] X. Colin, L. Audouin & J. Verdu. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation & Stability* 86 (2004) 309-321.

- [19] A. François-Heude, E. Richaud, A. Guinault, E. Desnoux & X. Colin. Impact of oxygen transport properties on polypropylene thermal oxidation. Part I : Effect of oxygen solubility. *Journal of applied Polymer Science* 132 (5) (2015) 41441-41457.
- [20] W. L. Hawkins, W. Matreyek & F. H. Winslow. The Morphology of Semicrystalline Polymers. *Journal of Polymer Science* Vol. 41 p. 1-11 (1959).
- [21] B. Baum. The mechanism of polyethylene oxidation. *Journal of Applied Polymer Science* 2 (1959) 281-288.
- [22] N.M. Emanuel, *Polymer Sciences USSR* 27 (1985) 1505-1526.
- [23] V.M. Gol'dberg, L.A. Vidovskaya, G.E. Zaikov, *Polymer Degradation and Stability* 20 (1988) 93-121.
- [24] J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers, *Polymer Degradation and Stability* 49 (1995) 403-418.
- [25] K. Jacobson. Determination of spatial distribution of oxidation products in ultra-high molecular weight polyethylene by staining with sulphur dioxide or hydrochloric acid. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 448-456.
- [26] E. Richaud, *Durabilité des geotextiles en polypropylène*, PhD Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2006
- [27] J. Tireau, *Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans*, Ph.D. Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2011.
- [28] D. J. Carlsson, R. Brousseau et D. M. Wiles. Reactions of Sulfur Dioxide with Oxidized Polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, 15 (1986) 67-79.
- [29] F. Gugumus. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE-LD processing. *Polymer Degradation and Stability* 67 (2000) 35-47.
- [30] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films c-irradiated under oxygen atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B* 227(3), 2007, pp. 343-356.
- [31] J. F. Pilichowski, J. Lacoste, J. Mallégo, E. Michel et F. Delor. Modification de Polymères par Traitements Gazeux – I. Polymères Alcools, Polymères Acides. *European Polymer Journal*, 33(10-12) (1997) 1591-1599.
- [32] D.J. Carlsson, R. Brousseau, Can Zang, D. M. Wiles. Polyolefin oxidation: Quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions. *Polymer Degradation and Stability*, 17 (1987) 303-318
- [33] D. J. Carlsson and J. Lacoste. A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* 32, 377-386 (1991).
- [34] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene, *Polymer testing* 25 (2006) 829-838
- [35] J. L. Gardette, J. Lemaire. Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers. *Polymer Photochemistry* 7 (1986) 409-416
- [36] Y. Ouldmetidji, L. Gonon, S. Commereuc, V. Verney, A differential scanning calorimetry method to study polymer photoperoxidation. *Polymer Testing* 20 (2001) 765-768
- [37] J. Mallégo, L. Gonon, S. Commereuc and V. Verney. Thermal (DSC) and chemical (iodometric titration) methods for peroxides measurements in order to monitor drying extent of alkyd resins. *Progress in organic coatings* 41, 171-176 (2001).
- [38] V. Ollier-Dureault B. Gosse. Photooxidation of Anhydride-Cured Epoxies: FTIR Study of the Modifications of the Chemical Structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (1998) 1221–1237.
- [39] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, et J. Lacoste. Ageing of epdm - 2. role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation. *Polymer. Degradation and Stability*, 60 (1998) 321–331.
- [40] B. Mailhot, N. Jarroux, J.-L. Gardette. Comparative analysis of the photo-oxidation of polystyrene and poly(a-methylstyrene). *Polymer Degradation and Stability*, 68 (2000) 321-326.
- [41] M. Iring, F. Tudos, Z. Fodor, T. Kelen. The thermo-oxidative degradation of polyolefines Part 10. Correlation between the formation of carbonyl groups and scission in the oxidative of polyethylene in the melt. *Polymer Degradation and Stability* 2 (1980) 143-153
- [42] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 231-238.
- [43] D. Srivastava, P. Kumar et G. N. Mathur. Thermo-oxidative degradation studies of ternary blends of polyethylene. *Advanced in Polymer Technology*, 23(1) (2004) 59-70.
- [44] J. Weon. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer degradation and stability*, 95 (2010) 14-20.

- [45] F. Khabbaz, A. C. Albertsson et S. Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 63 (1999) 127-138.
- [46] M. Gardette, A. Perthue, J-L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukanszky, S. Therias. Photo- and thermo-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2383-2390.
- [47] McMurry. *Analytical Chemistry*, 24(2) (1952) 319-334.
- [48] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy & V. Prunier. Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II- Low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation & Stability*, 91(7) (2006) 1598-1605.
- [49] A. Shabani, X. Colin, G. Marque & C. Monchy-Leroy. Peroxide crosslinking of EPDMs having high fractions of ethylene units. *Rubber Chemistry and Technology*, 87(4) (2014) 679-702.
- [50] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, E. Battistel. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (11) (2006) 2775-2785.
- [51] S. Y. Venyaminov, F. G. Prendergast. Water (H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O) molar absorptivity in the 1000–4000 cm<sup>-1</sup> range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solutions. *Analytical Biochemistry* 248, 234-245 (1997)
- [52] L. Achimsky. Etude cinétique de la thermooxydation du polypropylene. Ph.D. Thesis, Arts et Métiers ParisTech, 1996.
- [53] M. St. C. Flett. Intensities of some group characteristic infra-red bands. *Spectrochimica Acta*, 18 (1962) 1537-1556.
- [54] J. Lacoste and D. J. Carlsson, Gamma. Photo and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1992 30(3): p.493-500
- [55] T. J. Henman. Characterisation of oxidized polyolefines by reaction with sulphur dioxide. *Developments in Polymer Degradation*, N. Grassie Edition, (1987) 107-145.
- [56] M. Guyader Coquillat. Vieillissement des propergols à matrice polybutadiène- Modélisation cinétique de l'oxydation. Ph.D. Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2007
- [57] I. A. Tutorskii, L. V. Sokolova, A. L. Izyumnikov, S. V. Novikov, Ye. A. Troyanov, S. S. Pestov, T. V. Semenova. Interaction of polybutadiene with iodine. *Vysokomol. Soyed*, 3 (1976) 669-674.
- [58] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu. Kinetics modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part I- Unvulcanized unstabilised polyisoprene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(5) (2007) 886-897.
- [59] M. Coquillat, J. Verdu, X. Colin, L. Audouin, R. Nevière. Thermal oxidation of polybutadiene. Part II : Mechanistic and kinetics schemes for additives free uncrosslinked polybutadiene. *Polymer degradation and Stability*, 92(7) (2007) 1334-1342.
- [60] J.L. Bolland et G. Gee. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society*, 42 (1946) 236–243.
- [61] X. Colin, G. Teyssèdre, M. Fois. Ageing and degradation of multiphase polymer systems. *Handbook of multiphase Polymer Systems*, vol. 2/2, edited by A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, S. Thomas, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, chap. 21, pp 797-841.
- [62] J.H. Adams. Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation. *Journal of Polymer Science Part A-1 Polymer Chemistry*, 8(5):1077–1090, 1970.
- [63] L.K. Nait-Ali, X. Colin & A. Bergeret. Kinetic analysis and modeling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. *Polymer Degradation & Stability*, 96 (2) (2011) 236-246
- [64] J.G. Calvert and J.N. Pitts, *Photochemistry*, Vol. 1, John Wiley & Sons Inc., New York, p. 824-827, 1966.
- [65] R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1992.
- [66] P. Kelter, M. Mosher, and A. Scott, *Chemistry: The Practical Science*, Vol. 10, Brooks/Cole, Boston, 2007

## Appendix A

Let us consider the following simplified mechanistic scheme for the bimolecular decomposition of hydroperoxides in a neutral atmosphere:



A rapid review of available data from organic chemistry allowed us compiling the dissociation energies of the different chemical bonds involved in this mechanistic scheme (Table A1).

Chemical bond	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
O–O	148
OO–H	376
C–O	341
O–H	460
HO–H	498
>CH–H	393
>CH–CH <sub>2</sub> –	343
>CH–CH<	328
–CH=CH–	(2×) 303

**Table A1:** Bond dissociation energies [64,65,66].

The elementary enthalpies  $\Delta H_i$  of each chemical event were calculated from the classical concepts of thermochemistry as shown below. First of all, the decomposition of one POOH group (I) leads to the breaking of one O–O bond and one OO–H bond, and the formation of one HO–H bond, so that:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{O-O}} + \Delta H_{\text{OO-H}} + \Delta H_{\text{HO-H}} = 148 + 376 - 498 = 26 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{A1})$$

Then, the  $\beta$  scission of one alkoxy radical (IIa) leads to the breaking of one >CH–CH<sub>2</sub>– bond and the formation of one C–O bond, so that:

$$\Delta H_{2a} = \Delta H_{>CH-CH_2-} - \Delta H_{C-O} = 343 - 341 = 2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (A2)$$

Moreover, the hydrogen abstraction by one radical (IIb and III) leads to the breaking of one CH-H bond and the formation of one O-H bond. This latter belongs to an alcohol in the case of an alkoxy radical, and a hydroperoxide in the case of a peroxy radical, so that:

$$\Delta H_{2b} = \Delta H_{>CH-H} - \Delta H_{O-H} = 393 - 460 = -67 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (A3)$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_{>CH-H} - \Delta H_{OO-H} = 393 - 376 = 17 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (A4)$$

At last, the coupling of two alkyl radicals (IVa) leads to the formation of one CH-CH bond, so that:

$$\Delta H_{4a} = -\Delta H_{>CH-CH<} = -328 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (A5)$$

In contrast, the disproportionation of two alkyl radicals (IVb) leads to the formation of one CH=CH bond, so that:

$$\Delta H_{4b} = \Delta H_{-CH=CH-} = -303 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (A6)$$

Let us recall now that the total decomposition enthalpy of hydroperoxides (expressed in kJ per mole of POOH) writes:

$$\Delta H_{\text{theory}} = \Delta H_1 + \alpha_2 \Delta H_{2a} + (1 - \alpha_2) \Delta H_{2b} + \Delta H_3 + \alpha_4 \Delta H_{4a} + (1 - \alpha_4) \Delta H_{4b} \quad (A7)$$

with  $\alpha_2 = 0.7$  and  $\alpha_4 = 0.5$ .

Its numerical application led finally to:

$$\Delta H_{\text{theory}} = -291.2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$





L'étude précédente nous a permis de mieux appréhender l'impact du vieillissement thermo-oxydatif sur la structure chimique de notre matériau, à travers les évolutions de concentrations des hydroperoxydes et des espèces carbonyles. Dans un premier temps, cette étude a révélé des différences notables entre les dosages en hydroperoxydes fournis par différentes techniques de titration, en montrant que l'iodométrie surestime largement la concentration dans le domaine de décomposition des POOH par rapport aux deux autres méthodes évaluées (SO<sub>2</sub>-FTIR et MDSC). La méthode iodométrique serait en effet sensible non seulement aux hydroperoxydes, mais également à la présence d'espèces porteuses de doubles liaisons issues de la décomposition des POOH. A l'issue de cette première série d'analyses, seules les méthodes de dosage par SO<sub>2</sub>-FTIR et MDSC semblent fiables pour titrer les POOH sur l'ensemble du processus de vieillissement.

Le dosage des espèces carbonyles après dérivation par l'ammoniac a quant à lui mis en évidence la formation simultanée des cétones et du couple aldéhydes/acides. En effet, une relation linéaire entre ces produits d'oxydation a été établie. Ce résultat nous a amené à proposer un mécanisme supplémentaire dans le schéma mécanistique existant, pour tenir compte de la formation des cétones lors de l'étape d'amorçage.

Enfin, des essais en HT-GPC ont mis en évidence une chute de la masse moléculaire ( $M_w$ ) dès le début du vieillissement liée à l'accumulation des hydroperoxydes et plus particulièrement aux phénomènes de coupures de chaînes.

Dans la suite de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'impact des évolutions macromoléculaires induites par le vieillissement thermo-oxydatif, sur la microstructure cristalline des PE. Plus spécifiquement, nous avons tenté d'une part de dégager les éventuelles relations entre les évolutions de la masse moléculaire ( $M_w$ ) et du taux de cristallinité ( $X_c$ ) et d'autre part d'identifier et de comprendre les mécanismes et phénomènes pouvant être à l'origine de ces évolutions. Ainsi, après avoir déterminé par les méthodes classiques l'évolution des caractéristiques des différentes phases présentes dans le matériau, une analyse fine des thermogrammes DSC a été réalisée afin d'examiner les répercussions de la thermo-oxydation sur la morphologie lamellaire des différentes populations de lamelles cristallines et rechercher l'origine de la formation et de l'évolution de ces différentes populations de lamelles.



# Thermo-oxidation of additive-free polyethylene

## Part II: Consequences of macromolecular modifications at microstructural scale

**M. Da Cruz<sup>a,b</sup>, X. Colin<sup>b</sup>, K. Benzarti<sup>a</sup>, L. Van Schoors<sup>a</sup>.**

*a Université Paris-Est, IFSTTAR, MAST, CPEDM, F-77447 Marne-la-Vallée Cedex 2, France*

*b ARTS ET METIERS ParisTech, PIMM (UMR CNRS 8006), 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France*

### Abstract

The main purpose of this paper was to investigate the mechanisms involved in the thermal oxidation of additive-free polyethylene (PE) used in outdoor applications. Changes in material properties were characterized by a multi-scale and multi-technique approach based on HT-GPC, DSC and SAXS analyses. Oxidation induced alterations were monitored through the evolution of relevant markers, such as the average weight molar mass ( $M_w$ ) at macromolecular scale, or crystallinity ratio ( $X_c$ ) and crystalline thickness ( $L_c$ ) at microstructural scale. Two distinct periods were identified in the kinetic curves of  $X_c$  and  $M_w$ , with a breaking point located at the same ageing time. As regards the first period, an increase in  $X_c$  and a drop of  $M_w$  were observed from the beginning of exposure. In addition, a fine microstructural analysis revealed that, during the first period, the formation and growth of secondary lamellae are related to the combination of chemi-crystallization and annealing processes, while the primary lamellae remain unaffected. Concerning the second period, the observed increase in  $M_w$  was ascribed to a crosslinking phenomenon taking place in the amorphous phase. This assumption was corroborated by a significant increase in the concentration of double bonds and by the presence of an insoluble gel fraction. The decrease in  $X_c$  detected during this second period results from a progressive melting of the thinnest secondary lamellae which could not recrystallize due to crosslinking phenomena. This finding provides a better understanding of the effects of thermal oxidation, and makes it possible to identify the causal chain from the molecular scale up to the microstructural level.

**Keywords:** polyethylene, thermo-oxidation, crystallinity ratio, chemi-crystallization, crosslinking, crystalline lamellar thickness.

## 1. Introduction

This paper is a follow-up of a previous article which explored in details the degradation mechanisms at the molecular scale caused by thermal oxidation of polyethylene (PE) [1]. It is well known that in the case of semi-crystalline polymers like PE, chemical degradation may have consequences at upper scales and affect both the macromolecular structure (weight average molar mass, polydispersity index and possible crosslinking nodes) and crystalline morphology (often described through the crystallinity ratio ( $X_c$ ) and crystalline lamellar thickness ( $L_c$ ) [2]), with subsequent effects on the mechanical behavior, such as embrittlement [3,4].

It is generally admitted that thermal oxidation of PE leads to i) a decrease in the weight average molar mass resulting from a chain scission process in the amorphous regions, and ii) to an increase in the overall crystallinity ratio which is usually ascribed to chemi-crystallization and annealing processes [5,6,7,8]. On the other hand, according to several authors, thermal oxidation of PE also involves an antagonistic crosslinking process [9,10,11,12,13]. Fayolle *et al.* mentioned this phenomenon in one of their studies focused on the degradation mechanisms of HDPE samples exposed at 80 and 90°C in air [14]. Rheological experiments showed that  $M_w$  decreases and the polydispersity index tends towards an asymptotic value of 2 over exposure time, as expected in the case of a pure random chain scission process. However, after 13 hours of ageing at 80°C, these authors observed a significant re-increase in the polydispersity index, suggesting that a crosslinking process is competing with chain scissions. Using a calculation based on Saito's relationship [15], they found a concentration of chain scissions of about  $2.5 \cdot 10^{-2}$  mol/L, whereas the crosslink concentration was about  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L after 16 days of exposure at 80°C. They concluded that the chain scission process was notwithstanding extensively predominant [14]. Srivastava *et al.*, on their side, studied the thermo-oxydation of a PE blend exposed at 55 and 70°C in air [12]. They found that the average viscosimetric molecular mass ( $M_v$ ) remains unchanged up to 450 and 300 hours at 55 and 70°C, respectively, and then decreases slowly when aged up to 600 hours. They attributed the slow decrease in  $M_v$  to a slow chain scission because of the occurrence of an antagonistic crosslinking phenomenon. Furthermore, this phenomenon could also be attributed to the formation of long stable chains, as a result of the recombination of free radicals generated by the degradation of PE. Finally, the increasing content of insoluble gel fraction over ageing time (and with temperature) supports the formation of crosslinks between molecular chains.

Weon *et al.* also attributed the observed increase in the decomposition temperature over thermal exposure time, as determined by thermo-gravimetric analysis (TGA) on linear low density polyethylene (LLDPE) pipes, to this crosslinking process [13].

As regard microstructural evolutions induced by thermo-oxidative ageing, Weon *et al.* investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), the alteration of stabilized LDPE samples exposed at 100°C in air [12]. They observed an increase in crystallinity ratio from an initial value of 39% to a final value of 47% after 7200 hours of exposure at 100°C. Moreover, they found that the main melting peak detected on thermograms was shifted towards higher

temperature over ageing time (125°C for virgin samples against 130°C after 7200h). In addition to this main melting peak, Weon *et al.* observed the formation of a small endothermic peak around 115°C after 6000 h of exposure at 100°C [13]. According to these authors, the main peak would be assigned to the melting of a crystal phase with polymer chains of high molecular weight, *i.e.* primary lamellae, whereas the smallest endothermic peak would be ascribed to a crystal phase with polymer chains of low molecular weight, *i.e.* to an intermediate and less stable crystal-phase, *i.e.* to secondary lamellae formed during the oxidation process. According to many studies [14,16,17], the thickening of these primary and secondary lamellae is due to annealing and/or chemi-crystallization processes. On the one hand, the annealing process results from the rearrangement of the macromolecular chains due to a raise of temperature [8]. This phenomenon can occur under inert atmosphere and leads to the thickening of primary lamellae and/or the occurrence of secondary lamellae [18,19]. On the other hand, the chemi-crystallization phenomenon is related to the chain scission process that destroys the entanglement network in the amorphous phase and also the tie molecules in the boundary region between amorphous and crystalline phases [20]. Chain scissions release small chain segments, which will integrate the crystalline phase if they have sufficient mobility, which is the case in rubbery state. This phenomenon is necessarily accompanied by a drop of the weight average molar mass ( $M_w$ ). Both phenomena are responsible for the confinement of the amorphous phase and consequently, for the embrittlement of PE. As an example, Hedesiú *et al.* found a decrease in interlamellar thickness and in the thickness of the interphase between the crystallinity and amorphous phases, together with an increased crystallinity ratio, as determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy (RMN) in the case of HDPE samples thermo-oxidized at 121°C in air [21]. Moreover, Colin *et al.* studied the microstructural evolution of HDPE irradiated at 33.3 kGy at ambient temperature under inert atmosphere [22]. Analyses by DSC and small-angle X-ray scattering (SAXS) did not reveal any change in the crystalline lamellar thickness ( $L_c$ ) over ageing time. This latter was about 14.3 nm and the thickness of the inter-lamellar space was about 6.1 nm.

Finally, other authors [18,23] observed a subsequent evolution of the  $X_c$  ratio during the thermo-oxidative ageing of MDPE. For example, Dörner *et al.* studied by DSC, the ageing behavior of MDPE samples exposed in air at temperatures ranging from 40 to 95°C [23]. Results showed that the  $X_c$  ratio obtained for specimens aged at 95°C remained below the  $X_c$  value determined for specimens aged at 85°C after 1000h of ageing. According to these authors, this difference could be related to the existence of a crosslinking process in the case of specimens aged at 95°C. In order to verify this assumption, they dissolved the aged MDPE samples in trichlorobenzene (TCB) at 170°C. They found that the crystallization process was not offset or surpassed by crosslinking reactions for specimens aged at 85°C, because no insoluble component was detected, whereas specimens aged at 95°C revealed a significant fraction of insoluble gel material (*e.g.* 25% after ageing in air for 720h). They concluded that chain scissions are counter-balanced by crosslinking at 95°C.

In order to gain fundamental understanding of the thermo-oxidative degradation mechanisms of pure PE films, macromolecular ( $M_w$ ) and the microstructural ( $X_c$ ,  $L_c$ ) changes have been studied in this paper. To our knowledge, only primary lamellae morphology and crystallinity ratio are generally used in the literature to investigate microstructural evolutions. In the

present study, it is proposed to place emphasis on the evolution of the secondary lamellae morphology, in order to better understand the multi-scale repercussions leading ultimately to the embrittlement of the material.

## **2. Experimental**

### **2.1 Materials**

Materials under study are thin films of PE 80 that were formed by compression molding. PE80 powder, provided by Borealis Company, was placed in a Gibrite laboratory press and compressed during 90 sec. at a temperature of 190°C, under a pressure of 240 bars. These settings made it possible to obtain films of thickness close to 100µm, thin enough to avoid any diffusion effects.

### **2.2 Oxidative ageing conditions**

Accelerated ageing tests were carried out by exposing the previous PE films in air-ventilated ovens under atmospheric pressure at different temperatures below and above the melting point (130°C): the chosen temperatures were 100, 110, 120 and 140°C. Additional tests were also carried out under anaerobic conditions (in absence of oxygen) at the same temperatures and times.

### **2.3 Characterization methods**

This section describes the experimental procedures and techniques that were used to assess the effects of thermo-oxidation at macromolecular scale (through a monitoring of the weight average molar mass) and to investigate the possible changes in crystalline microstructure ( $X_c$  ratio, thicknesses of crystalline and amorphous regions). As some of the experimental data will be discussed in the light of chemical processes taking place at the molecular scale, the method used to monitor changes in the concentration of double-bonds (*i.e.*, infrared spectrophotometry) is briefly recalled here.

#### **2.3.1 High Temperature Gel Permeation Chromatography (HT-GPC)**

Effects of thermal oxidation on the macromolecular structure of PE were monitored through the evolutions of the molecular masses as determined at 140°C by HT-GPC. Experiments were carried out using a PL-GPC 220 Agilent Technologies device equipped with a guard column, two PLGel Olexis columns connected in series, and three different detectors (refractive index, viscometer and light scattering) acting in concert and providing distinct but complementary information. This advanced technology allows a direct measurement of the molecular masses (without extrapolation, correction or column calibration) and degree of branching in a single experiment. The eluent was 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) stabilized by

0.025 wt% of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT). It was filtered with a 1  $\mu\text{m}$  pore size membrane (in glass fibre) before use. The injection volume was 100  $\mu\text{L}$  and the flow rate was 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . PE samples were dissolved in BHT/TCB (at a concentration of 2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) at 140°C under stirring for 1 hour.

### 2.3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Changes in the microstructure of thermo-oxidized PE were assessed by Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) [8]. The apparatus, a DSC Q1000 from TA Instruments, was calibrated for cell temperature and calorimetric sensitivities with indium as a standard. Samples of PE films with typical weights of 5 mg were placed in hermetic aluminum pans. Thermograms were recorded while a ramp of temperature was applied to the samples from 20°C to 150°C with a heating rate of 1°C/min under nitrogen flow (50  $\text{mL}/\text{min}$ ), with a superimposed temperature modulation (amplitude of 0.159°C and period of 60 sec).

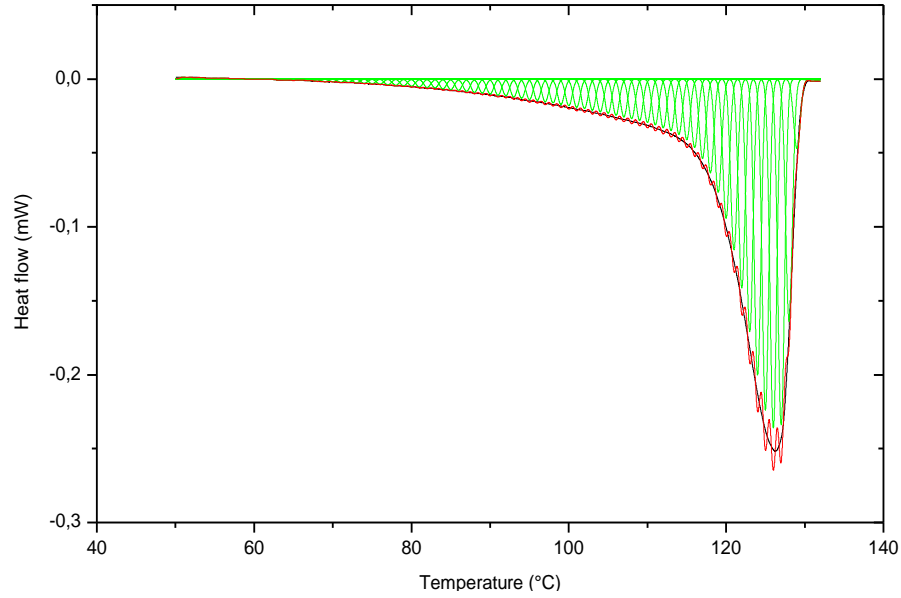
A global crystallinity ratio ( $X_{C_{DSC}}$ ) was determined from the enthalpy  $\Delta H_m$  of the melting peak in the temperature interval 50-132°C, using the following expression:

$$X_{C_{DSC}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} * 100 \quad (1)$$

where  $\Delta H_{m0}$  is the melting enthalpy of a perfect PE crystal (292 J/g) [22].

In order to have a better overview of the microstructural evolutions related to the different lamellae, elementary crystallinity ratios were determined for successive temperature intervals of 1°C on thermograms. A curve-fitting analysis of the melting peak with a step of 1°C was carried out using Origin 8 software (Figure 1). A melting enthalpy was then calculated for each elementary peak (using Origin 8), and Equation (1) was then applied to obtain the corresponding elementary crystallinity ratio.





**Figure 1:** Deconvolution of the DSC thermogram for an unaged PE specimen (exo up).

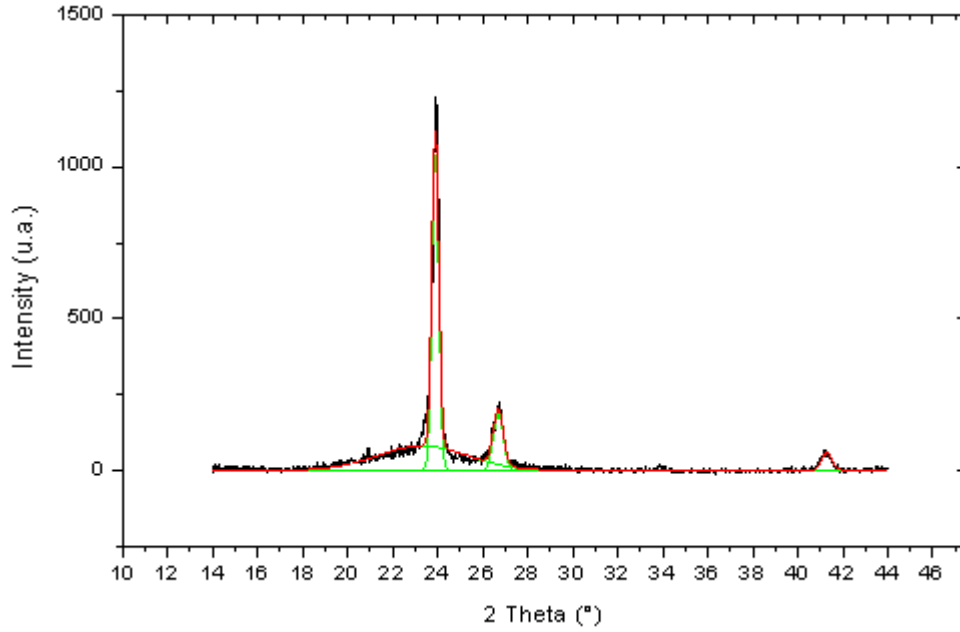
### 2.3.3 Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS)

For sake of comparison, the global crystallinity ratio ( $X_c$ ) was also determined by Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) experiments. Indeed, this technique has the advantage to operate at room temperature, so that the crystalline microstructure is not subjected to thermal alteration during the analysis. Such a complementary characterization will enable us to verify the reliability of DSC results.

WAXS data were collected with a Phillips PW1830 diffractometer using a Ni-filtered  $\text{CoK}\alpha$  radiation ( $\lambda=0.154$  nm), a diffraction angle range  $2\theta = 4-70^\circ$  and a scintillation counter. Figure 1 shows a typical diffractogram recorded for an unaged PE sample. It exhibits three main crystalline peaks located at  $24^\circ$ ,  $27^\circ$  and  $42^\circ$  and an amorphous baseline from  $16^\circ$  to  $30^\circ$ . These peaks are respectively assigned to the diffraction planes (110), (200) and (020) of the orthorhombic lattice, and the broad non-crystalline halo is ascribed to the amorphous phase of PE [4,24]. A deconvolution of this spectrum using Origin 8 software allowed us to separate the contributions of the crystalline peaks and the amorphous halo (Figure 2), and to quantify their respective areas. A global crystallinity ratio  $X_{c,WAXS}$  was then calculated using the following equation:

$$X_{c,WAXS} = \frac{A_{110} + A_{200} + A_{020}}{A_{110} + A_{200} + A_{020} + A_{amorphous}} * 100 \quad (2)$$

where  $A_{110}$ ,  $A_{200}$  and  $A_{020}$  are the respective areas of the deconvoluted peaks related to diffraction planes (110), (200) and (020), and  $A_{amorphous}$  is the area of the amorphous halo.



**Figure 2:** Deconvolution of a typical WAXS pattern for an unaged PE film.

### 2.3.4 Small-Angle X-ray Scattering (SAXS)

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a well-known technique to characterize the polymer nano-structure [21].

SAXS experiments were carried out with a Xenocs setup, attached to a sealed X-ray source tube (50 kV and 1 mA), providing line-focused Ni-filtered CuK $\alpha$  radiation (1.54 Å). The X-ray is very close to the main beam,  $2\theta < 2^\circ$ , where  $\theta$  is half the scattering angle. The scattering signal was recorded using a MARresearch 300 2D position sensitive detector.

Both calibration of the data and measurement of the sample-detector spacing were performed using behenate powder AgBe (AgC<sub>22</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>). The diffusion peaks of this reference material are defined by  $q = n \cdot 0.10762 \text{ Å}^{-1}$ , where  $n$  is an integer number and  $q$  is the scattering vector defined by the following equation [25]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3)$$

Using  $q$ , it is then possible to calculate the angle  $2\theta$  corresponding to the diffusion pattern  $n$ , for the used wavelength ( $\lambda = 1.54$ ). Considering that the size of each pixel in the diffusion pattern is  $a = 150 \mu\text{m}$ , if  $N$  is the pixel number, the sample-detector spacing ( $D$ ) is:

$$D = \frac{aN}{\tan(2\theta)} \quad (4)$$

The value of  $D$  in our experiments is 1216 mm. Moreover, the behenate experimental long period (58.35 Å) is very close to the theoretical value (58.38 Å).

The intensity of the pattern has been integrated in order to obtain diffusion curves as a function of  $q$  with FIT2D software. In order to refine the calculation of  $L_p$ , the corrected intensity ( $I_c$ ) has been obtained with the following Lorentz correction:

$$I_c = I(q)q^2 \quad (5)$$

The long period ( $L_p$ ) was calculated from the maximum of the correlation peak using the Bragg's equation:

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (6)$$

where  $q_{\max}$  is the value of the scattering vector at the maximum of the correlation peak. The long period obtained for the initial PE film is close to 24 nm, which is in good agreement with the value measured by Pawlak *et al.* on unaged PE samples of 1 mm thick (25.4 nm) [26]. In addition, it is important to keep in mind that the detection threshold of the long period is 5 nm with the present experimental setup.

### 2.3.5 Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometry

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometry in a transmittance mode was used to determine the double bond concentration from the absorbance peaks at  $888\text{ cm}^{-1}$ ,  $910\text{ cm}^{-1}$  and  $965\text{ cm}^{-1}$  and using the Beer-Lambert law with  $160\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $120\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $100\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  as molar absorptivity respectively [7,27,28]. Spectra were obtained with a Frontier spectrometer from Perkin Elmer, in the spectral area  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  by averaging 32 scans at a resolution of  $4\text{ cm}^{-1}$ .

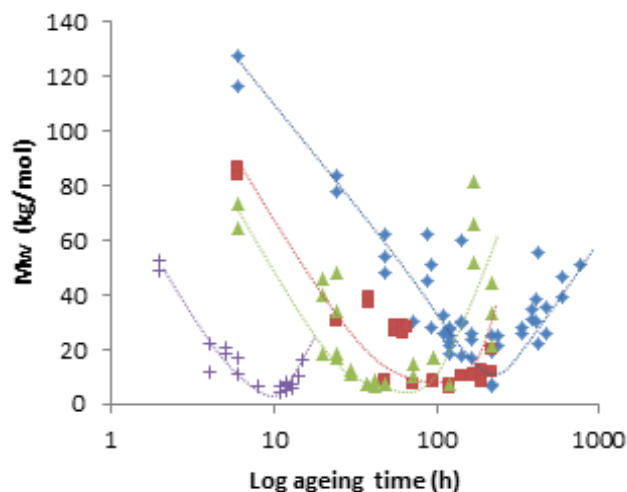
## 3. Results and discussion

### 3.1 Identification of relevant markers to monitor macromolecular and microstructural changes

The alterations of the macromolecular structure due to thermal ageing can be monitored through the changes in the weight average molar mass ( $M_w$ ), as determined by HT-GPC experiments. Figure 3 shows  $M_w$  versus ageing time curves obtained from PE films exposed in air between  $100$  and  $140^\circ\text{C}$ .

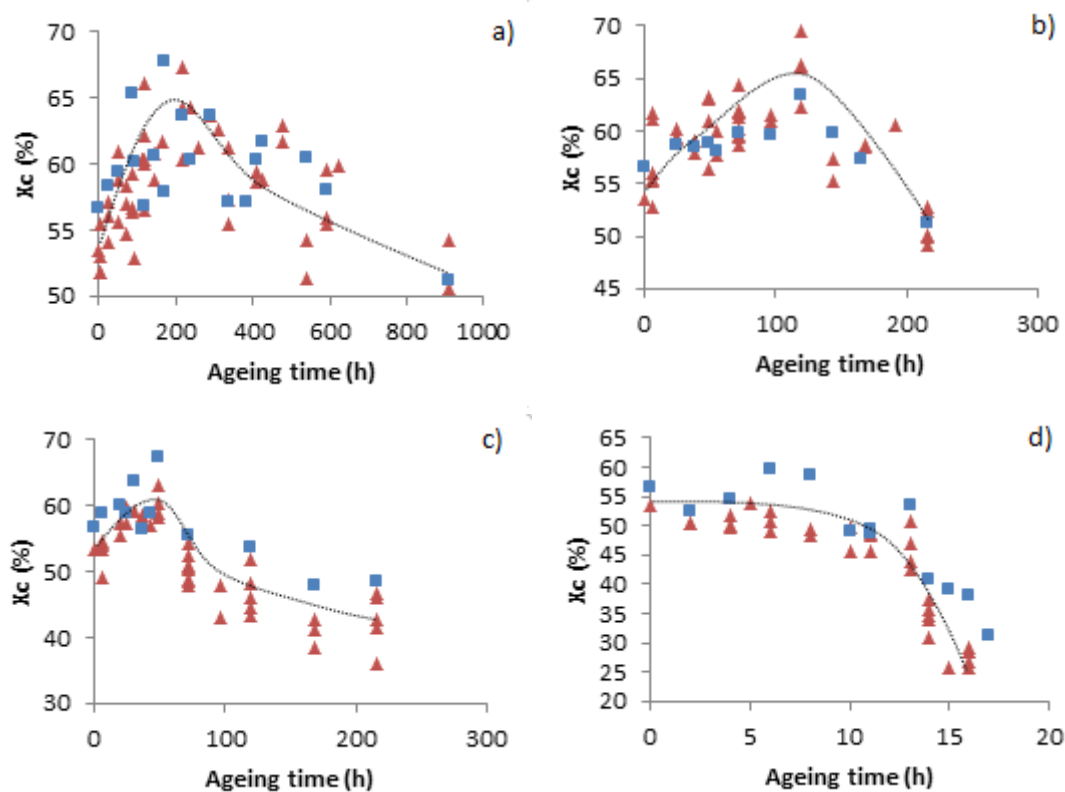
It is obvious from these experimental curves, that thermal oxidation leads to a sharp decrease in  $M_w$  over time. This phenomenon results from the chain scission process that takes place from the beginning of the thermal exposure [14,18,29]. Moreover, an increase in the exposure temperature is found to significantly accelerate the initial decay of  $M_w$ .

At longer times, a breaking point is observed on the curves, beyond which  $M_w$  re-increases significantly at ageing temperatures of  $100^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$  and  $120^\circ\text{C}$ , whereas this trend is less obvious at  $140^\circ\text{C}$ . These features could be related to a crosslinking phenomenon which will be discussed later in this paper.



**Figure 3:** Evolution of the weight average molar mass versus ageing time for PE films exposed in air at 100°C (◆), 110°C (■), 120°C (▲) and 140°C (+).

On the other hand, the consequences of thermal oxidation at the microstructural scale have been monitored through the evolution of the global crystallinity ratio, as measured by DSC and WAXS. Figure 4 displays the evolution of  $X_c$  versus ageing time at various ageing temperatures, as provided by both techniques.



**Figure 4:** Global crystallinity ratio versus ageing time for PE specimens exposed in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d). Comparison of the experimental data obtained by DSC (▲) and WAXS (■)

First, few differences are found between  $X_c$  values determined by the two methods (order of magnitude and evolution over time). This important result confirms that the ramp of temperature applied to the sample during the DSC analysis does not significantly alter the microstructure and that the kinetic curves of  $X_{c_{DSC}}$  actually result from the thermo-oxidative ageing process and not from the analytical technique. Similar conclusions were drawn by Rabello *et al.* who compared values of the  $X_c$  ratio provided by DSC and WAXS, in the case of PP photodegraded at an irradiance of  $2.3 \text{ W.m}^{-2}$  [30]. Indeed, a fair agreement was found between the two techniques, with less scattering in the case of WAXS data. Therefore in the following, DSC measurements will be considered as relevant to characterize the evolution of the crystalline microstructure.

Moreover, at ageing temperatures of  $100^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$  and  $120^\circ\text{C}$ , two distinct domains can be observed on the curves: an initial increase in the global crystallinity ratio over ageing time, followed in a second step, by a decrease in  $X_c$ . The higher the ageing temperature, the shorter the time from which  $X_c$  values start to decrease. Once again, a different trend is observed at  $140^\circ\text{C}$ , as the global crystallinity ratio is found to continuously decrease since the beginning of exposure.

To help understanding the previous evolutions, a comparison was made between changes occurring at the macromolecular and microstructural scales. Figure 5 displays altogether the kinetic curves of  $M_w$  determined by HT-GPC, and the global crystallinity ratio measured by DSC ( $X_{c_{DSC}}$ ) for PE samples exposed at various ageing temperatures.

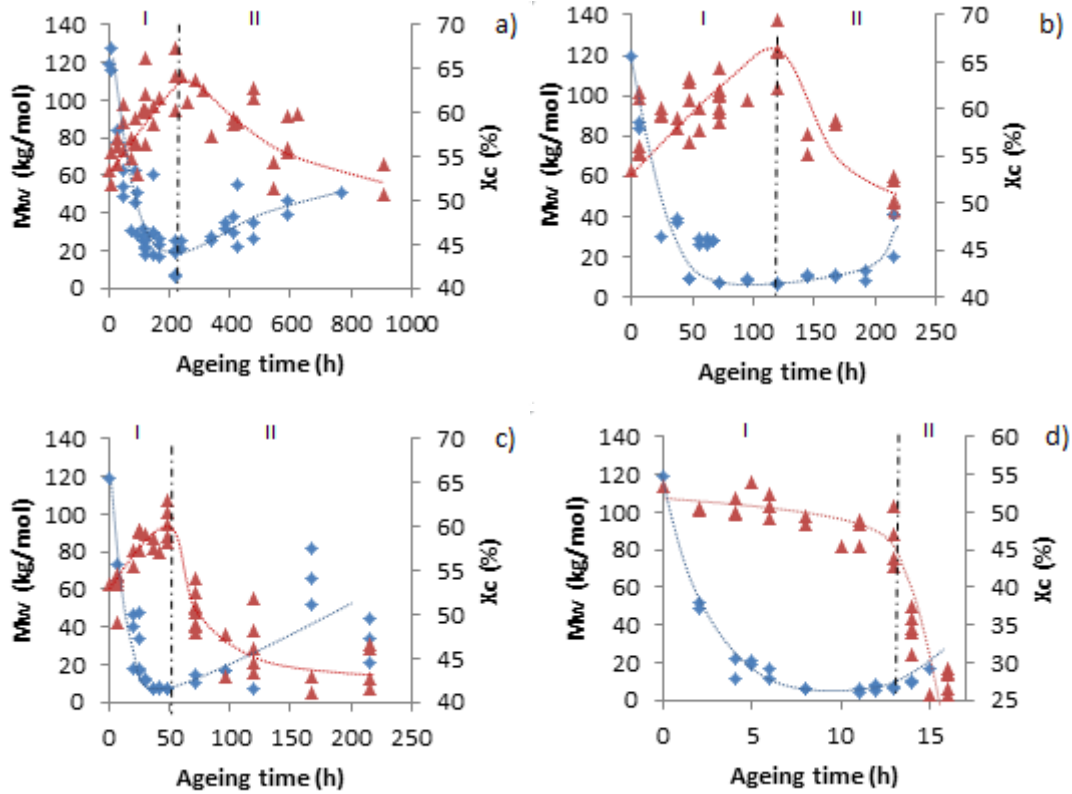
The evolutions of  $M_w$  and  $X_{c_{DSC}}$  seem closely related, since a breaking point is observed at the same critical ageing time on the respective curves, for a given temperature: 216h at  $100^\circ\text{C}$ , 120h at  $110^\circ\text{C}$ , 48h at  $120^\circ\text{C}$  and 11h at  $140^\circ\text{C}$ .

During period I, from the beginning of the exposure to the breaking point of the curves, several trends are observed:

- for ageing temperatures in the range of  $100$ - $120^\circ\text{C}$ , both a sharp drop of  $M_w$  and an increase in  $X_{c_{DSC}}$  values are observed over ageing time. The first phenomenon results from a predominant chain scission process at the macromolecular scale, while the latter could be explained on one hand, by the partial destruction of the entanglement network of the amorphous phase that releases small macromolecular segments which will crystallize during the ageing treatment or during the cooling stage (chemi-crystallisation) and on the other hand, by an annealing process. The relative contributions of these phenomena will be discussed later in this article.
- at the temperature of  $140^\circ\text{C}$ , a drop of  $M_w$  is still observed, but differently in this case, the global crystallinity ratio  $X_{c_{DSC}}$  slightly decreases during the first period. This feature was expected as that the ageing temperature is over the melting point and hence the material is in amorphous state. Consequently, the evolutions of  $X_c$  ratio observed are only related to the capacity of the chains to re-crystallize after cooling down to room temperature before the MDSC analysis [31,32]. As there is no more crystals during this ageing, the evolution of the crystallinity ratio is exclusively related

to the capacity of the chains to re-crystallize as a function of their molecular mass; this mechanism will not be developed in this article.

After the breaking point of the curves, which we call period II, and whatever the ageing temperature,  $M_w$  seems to increase again over time, and a significant drop of  $X_{c,DSC}$  values is observed as well. These evolutions will also be discussed later.



**Figure 5:** Comparison between the evolutions of the average weight molar mass ( $\blacklozenge$ ) and crystallinity ratio over ageing time ( $\blacktriangle$ ) for samples of PE films exposed in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d) (with I: the first period and II: the second period).

For sake of clarity, in the following sections:

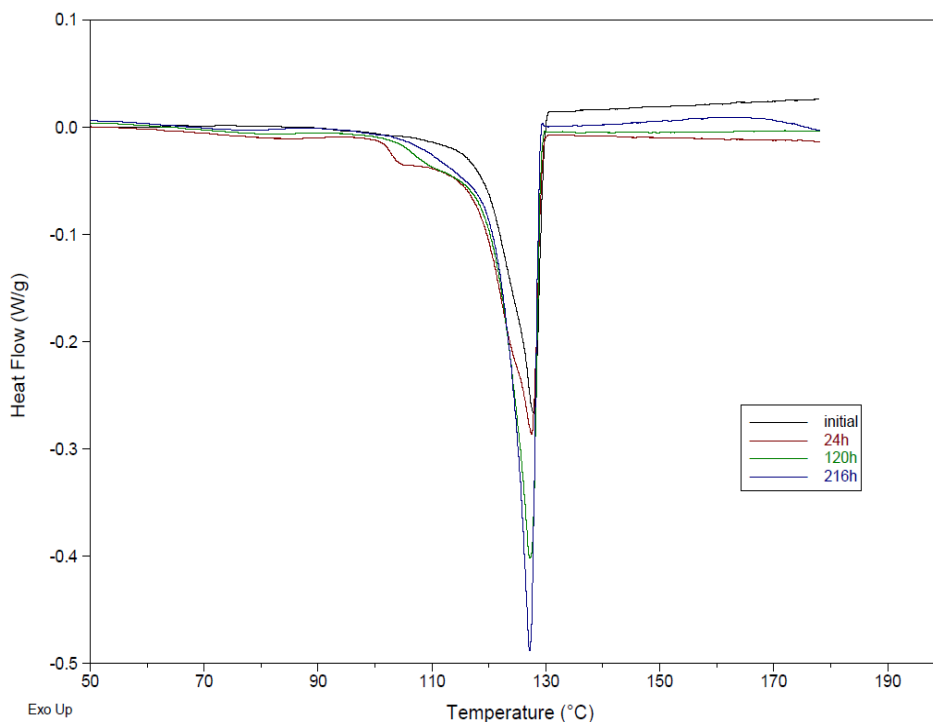
- we will first focus on mechanisms involved in  $X_c$  rise during period I,
- then, we will study the mechanisms that may be at the origin of  $M_w$  increase and  $X_c$  drop during period II.

### 3.2 Effect of the thermo-oxidation on the microstructure: Period I

In order to better understand microstructural evolutions, DSC thermograms of PE samples exposed at 100°C for various periods of time were analyzed (Figure 6). These thermograms reveal the presence of additional melting peaks and shoulders, compared to the initial sample, meaning that thermal oxidation leads to the formation of different crystalline populations: the main peak between 127 and 132°C is assigned to the primary lamellae and the shoulder and the peaks of lower amplitudes to the secondary lamellae.

Thermograms reveal the formation of secondary lamellae from the very beginning of the exposure; the latter crystal populations exhibit melting temperatures centered at 85°C, 105°C,

and 125°C. The peak (85°C) and shoulder (105°C) related to the thinnest lamellae tend to increase during the first time of ageing, and then decrease. Moreover, the peak centered at 105°C is shifted to higher temperatures over ageing time.



**Figure 6:** Thermograms of pure PE films exposed in air at 100°C for different periods of time.

Regarding the shoulder at 125°C, we have ascribed to the melting of secondary lamellae, but these latter have a thickness close to that of primary lamellae. The shoulder amplitude increases with ageing time, suggesting that thermo-oxidation fosters the formation of this population of secondary lamellae.

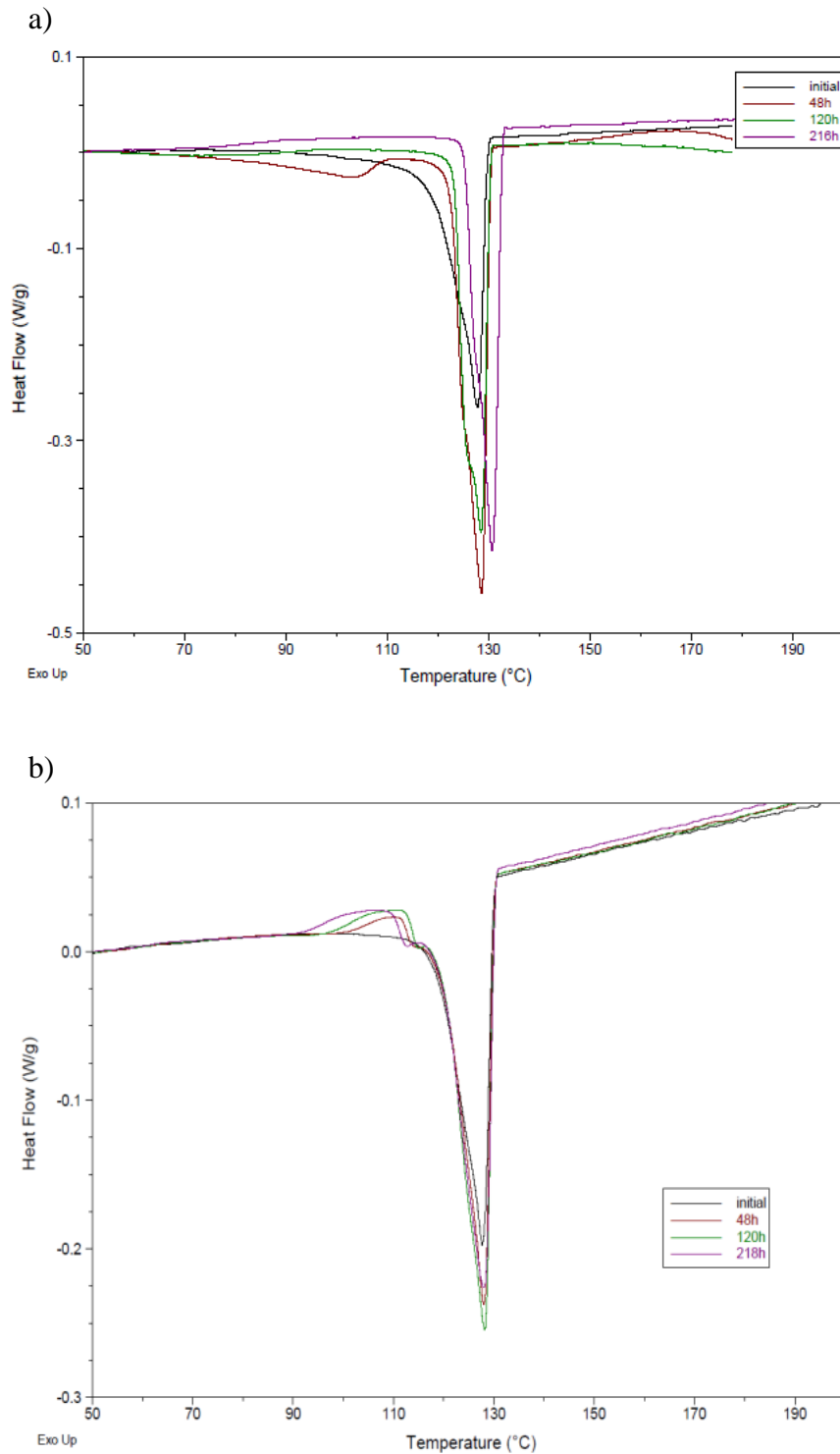
Finally, the melting peak related to the primary lamellae, *i.e.* with a melting temperature greater than 127°C, does not increase, which means that the size of these lamellae does not evolve until 216h of ageing.

Similar trends were found regarding the microstructural changes of PE specimens exposed in air at 110°C, although the thermograms are not displayed here. In particular, results confirmed the formation/growth of secondary lamellae during the first period of ageing, and the disappearance of some of these populations at longer times.

The same phenomena were also observed for specimens aged in air at 120°C, but with a larger amplitude. However, in this case, only two populations of secondary lamellae are identified, with associated melting temperatures centered at 85 and 105°C (Figure 7.a).

In order to precisely evaluate the role of oxygen and temperature on microstructural changes, some PE specimens were subjected to ageing under inert atmosphere (anaerobic conditions) at the same temperature of 120°C, and for different periods of time. The corresponding thermograms are shown in Figure 7.b. The same populations of secondary lamellae (shoulders at 85 and 105°C) were formed, compared to aerobic conditions, suggesting that this formation

is mainly related to an annealing phenomenon during the first period of ageing. Nevertheless, it is found that the shoulder related to secondary lamellae and the main peak related to primary lamellae are all shifted to higher temperatures over ageing time under aerobic conditions (a), while this is not the case under anaerobic conditions (b). Therefore, the action of oxygen is identified as a cause of thickening of the various populations of lamellae.

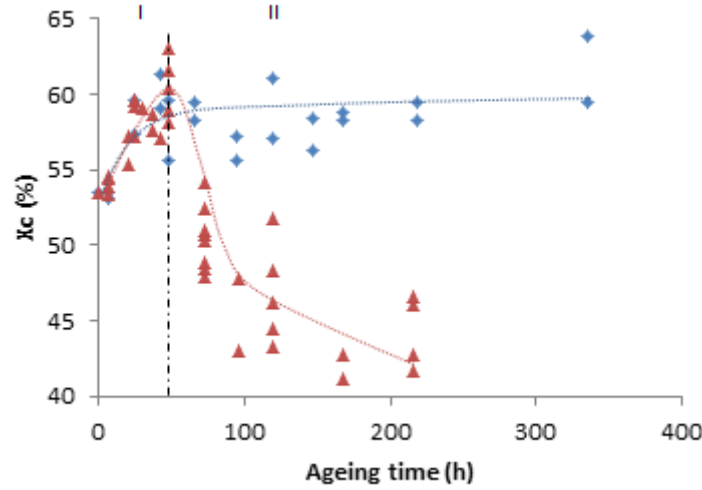


**Figure 7:** Thermograms of pure PE films exposed at 120°C for different periods of time, under aerobic (a) and anaerobic conditions (b).



Moreover,  $X_{cDSC}$  has been plotted *versus* ageing time on Figure 8, for samples exposed at 120°C under aerobic and anaerobic conditions. Results show that, in the absence of oxygen, the global crystallinity ratio progressively increases during period I (up to 336 h) due to an annealing phenomenon. However, this increase seems slightly less important than that in presence of oxygen. Therefore, the increase in crystallinity ratio under aerobic condition would be not only related to annealing, but also to another crystallization process induced by oxidation, such as chemi-crystallization.

Evolutions taking place during period II will be analyzed at a later stage.



**Figure 8:** Comparison between the evolutions of the global crystallinity ratio ( $X_{cDSC}$ ) for samples of PE films aged at 120°C under aerobic (▲) and anaerobic conditions (◆) (with I: the first period and II: the second period).

In order to determine the characteristics of the populations of lamellae involved in the evolutions of  $X_c$  ratio, the crystalline lamellar thickness and the interlamellar space were monitored as a function of ageing time.

### 3.3 Evolutions of $L_p$ , $L_c$ and $L_a$ of the primary lamellae

The thickness of the primary lamellae can be determined from the melting temperature  $T_m$  using Gibbs-Thomson equation [4,22]:

$$L_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_m} \cdot \frac{T_{m0}}{T_{m0} - T_m} \quad (7)$$

where  $\sigma$  is the surface energy,  $\rho_c$  is the density of crystalline phase,  $T_{m0}$  is the equilibrium melting point, and  $\Delta H_m$  is the melting enthalpy of crystal. The following values have been chosen for these quantities:  $T_{m0} = 415$  K,  $\sigma = 7.10^{-2}$  J.m<sup>-2</sup>,  $\rho_c = 1000$  kg m<sup>-3</sup> and  $\Delta H_m = 292$  kJ mol<sup>-1</sup> [33].

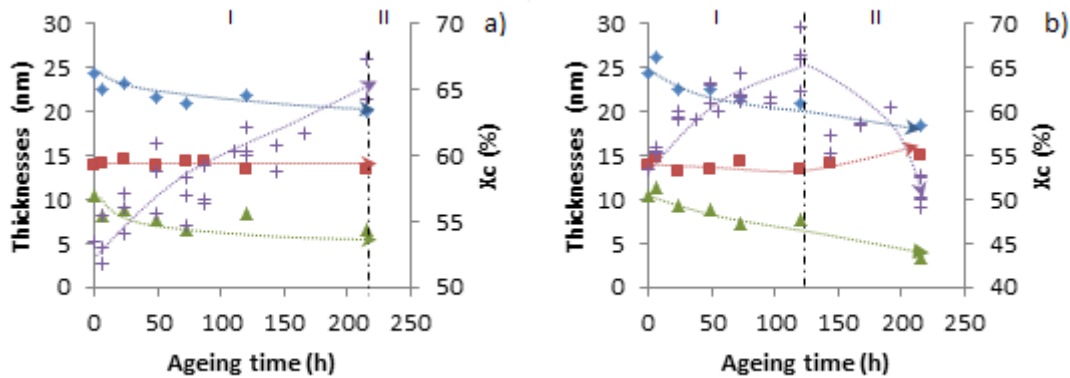
The long period was obtained by SAXS experiments as explained in experimental section. The thickness of the amorphous phase  $L_a$  was then deduced from the expression:

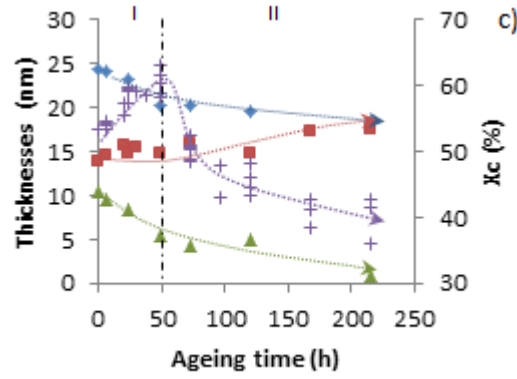
$$L_p = L_c + L_a \quad (8)$$

Figure 9 shows the evolution of the long period ( $L_p$ ), primary lamellae thickness ( $L_c$ ), interlamellar spacing ( $L_a$ ) and crystallinity ratio ( $X_c$ ) as a function of ageing time for specimens exposed in air at 100°C, 110°C and 120°C.

First, the initial values of  $L_a$  and  $L_c$  are estimated at 10 nm and 14 nm, hence providing an initial  $L_p$  value of 24 nm. As a comparison, Colin *et al.* found  $L_p$  of 20.4 nm,  $L_c$  of 14.3 nm and  $L_a$  of 6.1 nm in the case of PE samples with a density of 0.954 g/cm<sup>3</sup> [22]. Pawlak *et al.* obtained a value of 16nm for the lamellae thickness of HDPE by SAXS [26]. Nitta *et al.* found  $L_p$  of 24.4 nm,  $L_c$  of 14.4 nm and  $L_a$  of 10 nm, by SAXS experiments on linear PE, which are very close to our values [34].

Moreover, the kinetic curves reveal a slight decrease in  $L_p$  and  $L_a$  at the three ageing temperatures.  $L_c$ , which represents the primary lamellae thickness, seems not to evolve during the first period (I) of the thermal oxidation, until 216h at 100°C, 120h at 110°C and 48h at 120°C. Thereby, the decrease in  $L_a$  is not related to thickening of the primary lamellae, but most likely to a confinement of the amorphous phase due to the formation of new secondary lamellae in the interlamellar spacing from the early stage of exposure, as highlighted from DSC analyses by several authors [4,18,23]. Thus, this result shows that the increase in crystallinity during period I, does not involve a chemi-crystallization process at the surface of primary lamellae.





**Figure 9:** Values of  $L_p$  ( $\diamond$ ),  $L_c$  ( $\blacksquare$ ),  $L_a$  ( $\blacktriangle$ ) of the primary lamellae and  $X_c$  (+) versus ageing time for PE specimens exposed in air at 100°C (a), 110°C (b) and 120°C (c) (with I: the first period and II: the second period).

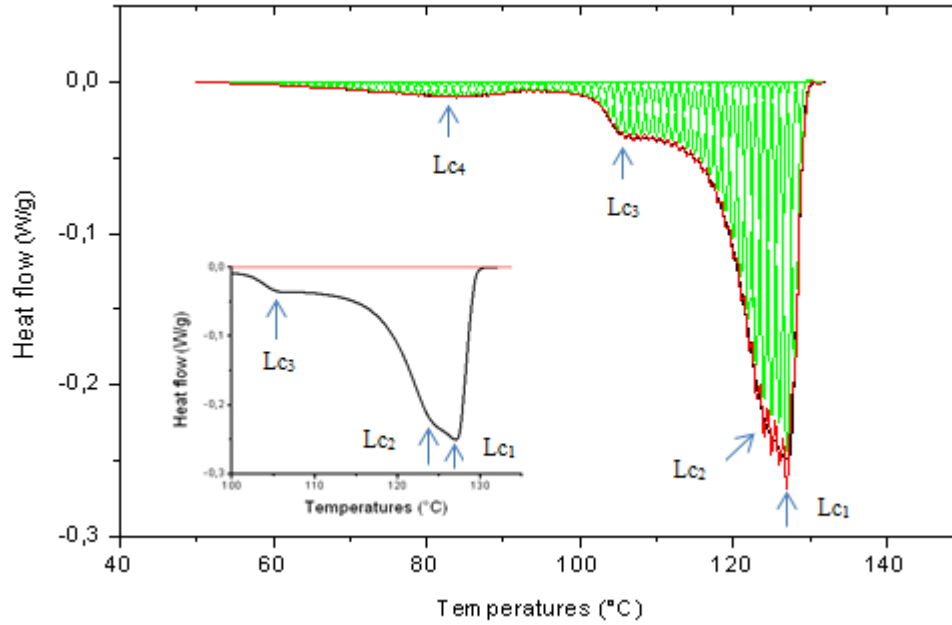
Investigations on the lamellar morphology of semi-crystalline polymers are most often carried out by SAXS analyses, but this method provides the characteristics of the primary lamellae only. To our knowledge, the role of secondary lamellae in the microstructural evolutions of thermo-oxidized PE has never been explored.

### 3.4 Evolution of $L_p$ , $L_c$ and $L_a$ of the primary and secondary lamellae

It was previously demonstrated that the increase in  $X_c$  during Period I is not related to a phenomenon of chemi-crystallization at the surface of primary lamellae. Therefore, a focus will be made on the evolutions of the number and size of secondary lamellae, as determined from DSC thermograms [13,23]. The number of secondary lamellae in thermo-oxidized specimens depends on the ageing temperature: 3 shoulders were detected for samples aged at 100°C and 110°C, whereas only 2 shoulders are found in the case of specimens exposed at 120°C. As an illustration, Figure 10 shows, the characteristic melting temperatures of the various populations of lamellae for a PE sample exposed in air at 100°C for 48h:

- the primary lamellae, between 126.5-132.5°C, with a characteristic thickness denoted  $L_{c1}$ ,
- the secondary lamellae between 111.5-126.5°C, 100.5-111.5°C and 50.5-100.5°C, with respective thicknesses  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  and  $L_{c4}$ .

In order to be able to compare the evolutions of the different lamellae characteristics over ageing time, we have considered that, for unaged materials, the areas between these different ranges of temperatures as here above mentioned, would be ascribed to  $X_{c1}$ ,  $X_{c2}$ ,  $X_{c3}$  and  $X_{c4}$  for respectively  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$ , and  $L_{c4}$  lamellae.



**Figure 10:** Deconvolution of the DSC thermogram for a PE specimen aged in air at 100°C for 48h (exo up).

The previous method of determination of  $L_c$  was exclusively based on the melting characteristics of primary lamellae (Cf. section 3.2.1.). However, the proportion of secondary lamellae is far from being negligible throughout the oxidation process.

Thus, to better account for the actual microstructure by considering the presence of shoulders and peaks of low amplitude related to secondary lamellae on DSC thermograms, a specific average lamellae thickness was calculated based on a rule of mixtures according to the following equation :

$$L_{C \text{ primary+secondary}} = \frac{\text{area}_{c1}}{\text{total area}} * L_{c1} + \frac{\text{area}_{c2}}{\text{total area}} * L_{c2} + \frac{\text{area}_{c3}}{\text{total area}} * L_{c3} + \dots \quad (9)$$

were

- thicknesses  $L_{ci}$  of the different populations of lamellae are calculated according to Gibbs-Thomson equation (7) with the same constant values.
- $\text{area}_{ci}$  is the melting enthalpy corresponding to the population of lamellae of thickness  $L_{ci}$ ,
- $\text{total area}$  is the global melting enthalpy determined between 50°C and 132°C

$L_p$  is then calculated from the above value of  $L_c$  (Equation 10) and the crystallinity ratio  $X_c$  of all crystals from the following relationship [35,36,37]:

$$L_{p \text{ primary+secondary}} = \frac{L_c}{X_c} \quad (10)$$

Finally the corresponding value of  $L_a$  is obtained by subtracting  $L_c$  from  $L_p$  for the secondary and primary lamellae.

In specific cases, this method may reveal an evolution of  $L_c$  when the standard method based on primary lamellae cannot. For instance, in the case of a semi-crystalline polymer in which the primary lamellae remain steady in size and number during the ageing treatment, and the secondary lamellae cannot be detected by SAXS (i.e., under the detection threshold), the standard method may overestimate the values of  $L_p$  and  $L_c$  [35,36].

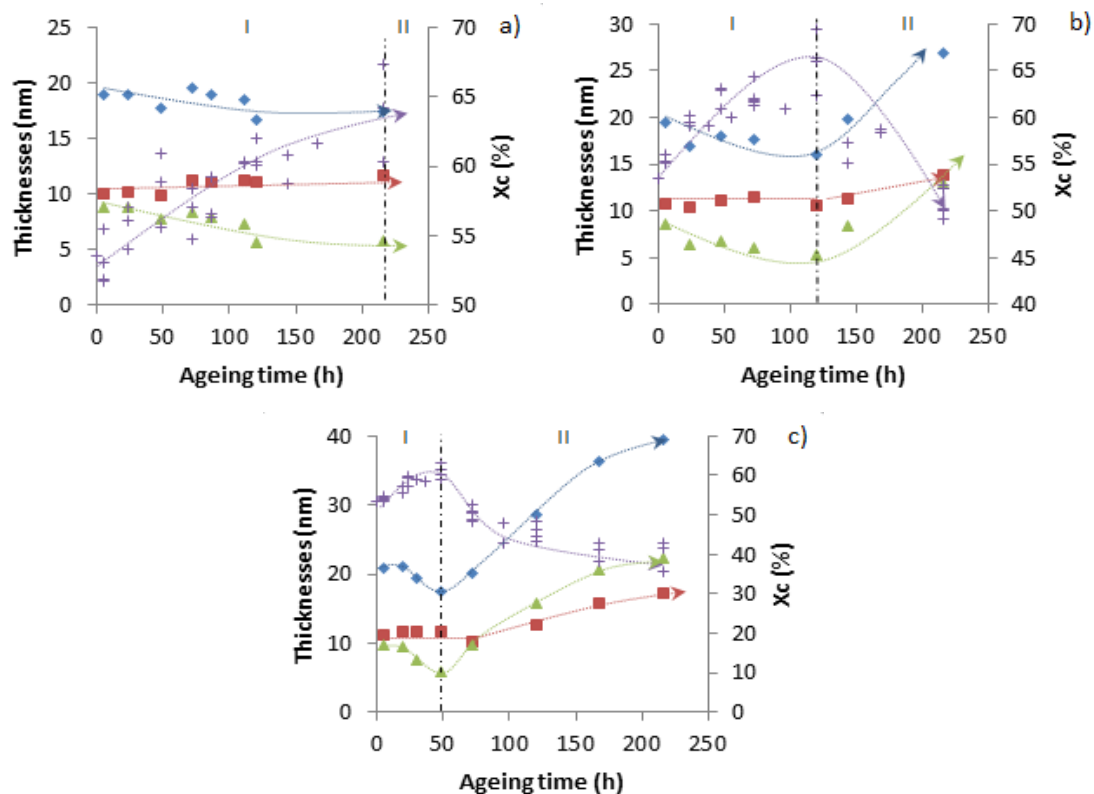
In the present case, DSC thermograms of the unaged PE specimen did not show any shoulder related to secondary lamellae. Consequently, it is not possible to determine the melting temperatures  $T_m$  for the secondary lamellae in order to obtain values of  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  and  $L_{c4}$  by the Gibbs-Thomson equation (Equation 7). Therefore, the average values of  $L_c$ ,  $L_p$  and related to both secondary and primary lamellae cannot be calculated for the initial sample. To solve this issue, the evolution of thicknesses  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  and  $L_{c4}$  have been followed only since 6 hours of ageing for each temperature (for which shoulders related to secondary lamellae can be detected on DSC thermograms).

Figure 11 displays the evolutions of the average  $L_p$ ,  $L_c$  and  $L_a$  related to the entire distribution of lamellae (the sum of secondary and the primary lamellae - Equation (9)) and the global crystallinity ratio ( $X_c$ ) *versus* ageing time, for PE specimens exposed in air at 100°C, 110°C and 120°C.

Results highlight that the values of  $L_p$  and  $L_c$  are globally lower (of about 3-4 nm) than those previously determined by the standard method considering the primary lamellae only (Cf. Figure 9), while  $L_a$  remains in the order of 10 nm. Despite these differences,  $L_p$ ,  $L_c$  and  $L_a$  show similar evolutions during Period I, compared to those determined by the standard method. Indeed,  $L_p$  and  $L_a$  decrease from the beginning of the thermal exposure until 216h at 100°C, 120h at 110°C and 48h at 120°C. The decrease in  $L_p$  during Period I is about 3-4 nm whatever the ageing temperature, and may be related to the chain scission process. Indeed, Tireau *et al.* showed that  $L_p$  decreases with viscosity, because the morphology becomes more ordered when the chain scissions occur [4].

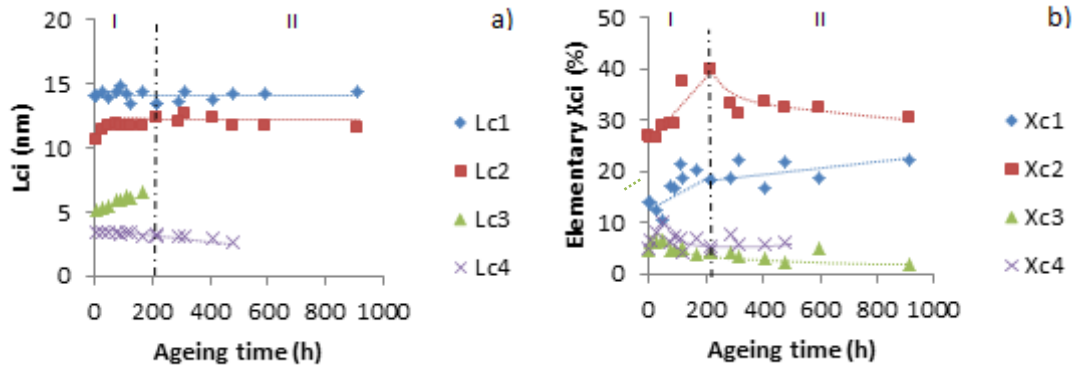
From Figure 11, it is also found that  $L_a$  decreases down to 6 nm during Period I; this could be attributed to a rearrangement of the macromolecular chains in the amorphous phase, following the formation of secondary lamellae as revealed by DSC [38,39].

Furthermore,  $L_c$  seems to keep a constant value until 216h at 100°C, 120h at 110°C and 48h at 120°C. Thus, during the chain scission process, *i.e.* Period I, the average thickness of secondary and primary lamellae is not altered, although the number of lamellae increases as shown by the evolution of  $X_c$  ratio. Finally, this result reveals that the number of lamellae increases, without any significant evolution of their average size.

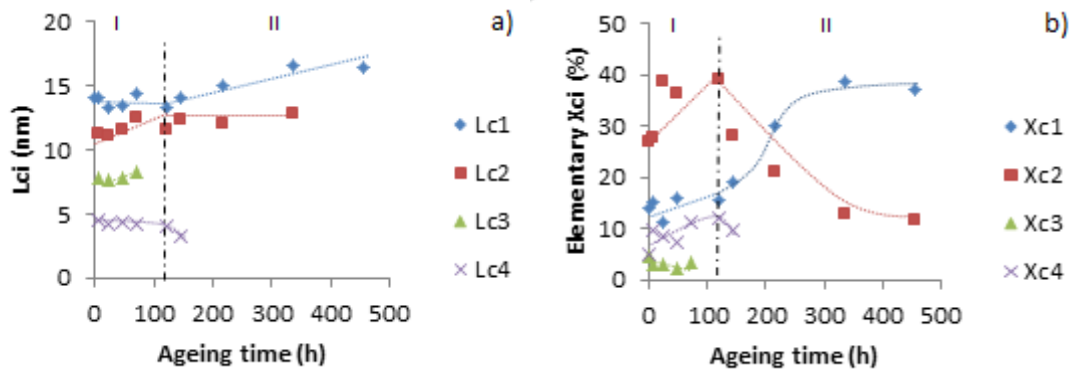


**Figure 11:** Evolution of secondary and primary  $L_p$  (◆),  $L_c$  (■),  $L_a$  (▲) and  $X_c$  (+) versus ageing time for PE specimens aged in air at 100°C (a), 110°C (b) and 120°C (c), (with I: the first period and II: the second period)

In order to better explain mechanisms involved in  $X_c$  increase during Period I, the evolutions in size and proportion of the different populations of lamellae have been assessed separately. In this line, the crystalline thickness  $L_{ci}$  and elementary  $X_{ci}$  ratio corresponding to each population of lamellae have been respectively determined by Gibbs-Thomson law (Equation 7) and by the partial melting enthalpy associated with this specific population. Figures 12, 13 and 14 show the evolutions *versus* ageing time of  $L_c$  and the elementary  $X_c$  ratio associated to the various populations of lamellae, for samples of pure PE films, respectively aged in air at 100°C, 110°C and 120°C.



**Figure 12:** Thickness  $L_{ci}$  (a) and elementary  $X_{ci}$  ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae in samples of pure PE exposed in air at 100°C (with I: the first period and II: the second period)



**Figure 13:** Thickness  $L_{ci}$  (a) and elementary  $X_{ci}$  ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae in samples of pure PE films exposed in air at 110°C (with I: the first period and II: the second period)

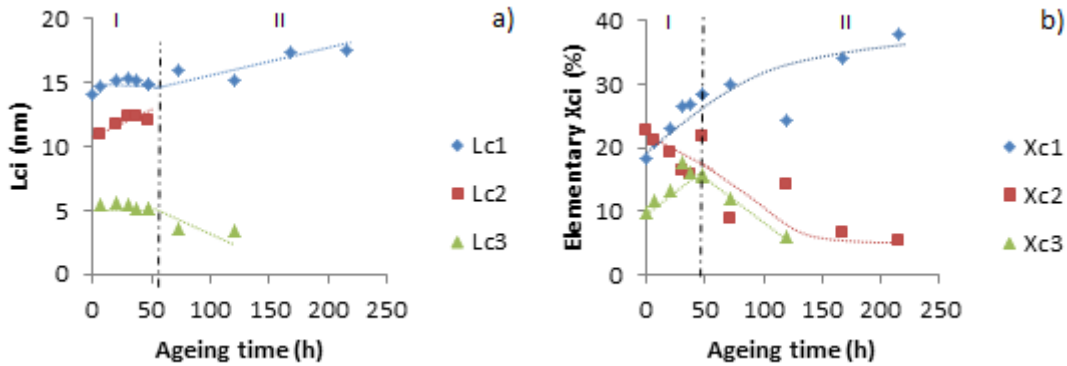
The increase in global  $X_c$  during Period I is combined with the following evolutions:

- As regard the thinnest secondary lamellae of thickness  $L_{c4}$ , there are constant at 100°C and 110°C (Cf. Figure 12.a and 13.a).  $X_{c4}$  ratio associated to the thinnest lamellae rises since the beginning of the exposition and then it decreases since 48h at 100°C whereas it increases at 110°C during the Period I. The increase of  $X_{c4}$  is related to the formation of these lamellae at these temperatures of ageing. Moreover, the decrease of  $X_{c4}$  could be linked to the coalescence phenomenon of these lamellae that lead to the formation of thicker lamellae ( $L_{c2}$ ).
- The thickness of the secondary lamellae  $L_{c3}$  increase at 100°C and 110°C until 166h and 72h respectively and then disappear because after these ageing times their melting temperatures increase and they become  $L_{c2}$ . The thickening of  $L_{c3}$  during the beginning of the ageing could be linked to chemicrystallization and/or annealing processes. Moreover  $X_{c3}$  at 100°C increases until 48h and then decreases. At 110°C of ageing this decrease is also observed but since the beginning of the exposition. In order to explain these tendencies, the evolution of  $L_{c2}$  has been studied.
- The secondary lamellae  $L_{c2}$ , whose melting temperatures are between 111.5 and 126.5°C, slightly increase at 100°C and 110°C by chemicrystallization and/or

annealing processes. Moreover, the sharp increase of  $X_{C2}$  could be related to the thickening of these lamellae  $L_{C2}$  on the one hand, and to the coalescence of the lamellae  $L_{C3}$  and  $L_{C4}$ , that become  $L_{C2}$  on the other hand. This latter supposition is supported by the fact that  $X_{C4}$  and  $X_{C3}$  decrease are accompanied by a simultaneous increase in  $X_{C2}$ .

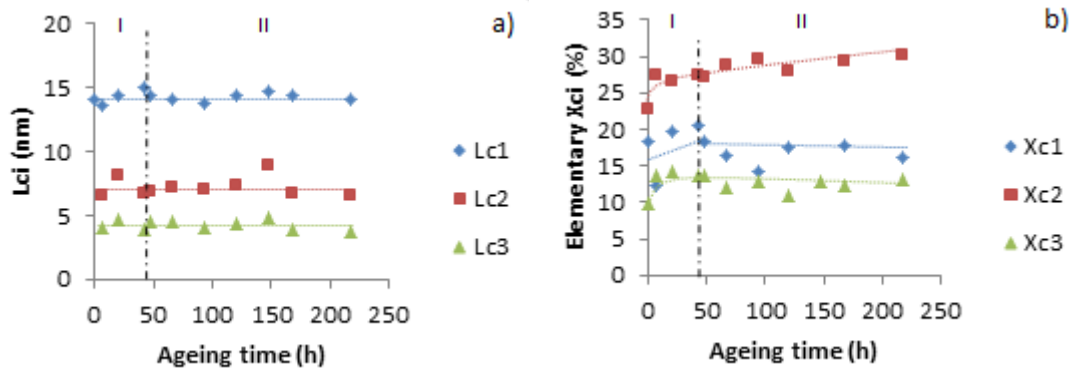
- With regard to the primary lamellae, it is found that their thickness  $L_{C1}$  remain constant during Period I at 100°C and 110°C, which confirm the absence of chemi-crystallization and/or annealing phenomena at their surface. The increase in  $X_{C1}$  ratio of primary lamellae could result from the coalescence of some secondary lamellae on the one hand, and from a chemi-crystallization phenomenon at the surface of secondary lamellae of thickness  $L_{C2}$  which thereby become primary lamellae, on the other hand.

In order to determine if the observed increases in  $L_{C2}$  is related to a chemi-crystallization or an annealing process, the evolutions *versus* ageing time of the thickness and elementary  $X_c$  ratio of each population of lamellae, were determined in the case of PE specimens aged under aerobic and anaerobic conditions at the ageing temperature of 120°C. As an illustration, Figure 14 and 15 display the evolutions for a specimen exposed at 120°C, under oxygen and inert atmosphere respectively.



**Figure 14:** Thickness  $L_{ci}$  (a) and elementary  $X_{ci}$  ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae, in samples of pure PE films exposed in air at 120°C (with I: the first period and II: the second period)





**Figure 15:** Thickness  $L_{ci}$  (a) and elementary  $X_{ci}$  ratio (b) versus ageing time, for the different populations of crystalline lamellae, in samples of pure PE films exposed at 120°C in anaerobic condition (with I: the first period and II: the second period)

In aerobic condition,  $X_{c2}$  ratio decreases during the Period I, whereas  $X_{c3}$  ratio increases (Figure 14 b). The decrease of  $X_{c2}$  ratio could be explained by two assumptions. Some of  $L_{c2}$  lamellae ( $T_f < 120^\circ\text{C}$ ) melt and become thinner lamellae  $L_{c3}$  after the ageing on the one hand, and some of  $L_{c2}$  ( $T_f > 120^\circ\text{C}$ ) growth by chemi-crystallization and/or annealing process and become primary lamellae  $L_{c1}$  on the other hand. This latter assumption is confirmed by the fact that  $L_{c2}$  and  $X_{c1}$  increase.

In contrast, in anaerobic condition, the ratios of these different lamellae,  $X_{c3}$ ,  $X_{c2}$  and  $X_{c1}$ , increase since the beginning of the ageing (Figure 15 b). Moreover, the increases in elementary  $X_{c1}$  and  $X_{c3}$  under anaerobic condition are lower than that observed for specimen exposed in air. This result suggests that, at 120°C under aerobic condition, an increase in elementary  $X_{c1}$  ratio mainly results from a chemi-crystallization phenomenon and, to a lower extend, from the annealing process.

Therefore, the increase of  $L_{c2}$  could be only related to chemi-crystallization process. If we compare  $X_{c1}$ ,  $X_{c2}$  and  $X_{c3}$  in aerobic and anaerobic condition, the increase of  $X_{c1}$  and  $X_{c3}$  could be linked to annealing and chemi-crystallization processes. This assumption is supported by the fact that it remains valid with respect the evolutions of the global  $X_c$  ratios for PE specimens aged under aerobic and anaerobic conditions (Cf. Figure 8).

To summarize, the thickening of the different populations of lamellae during Period I is related to a chemi-crystallization phenomenon, while the increases in elementary and global  $X_c$  ratios are due to both chemi-crystallization and annealing processes, as this latter leads to the formation of new secondary lamellae. In addition, results have highlighted that no annealing process occurs at the surface of the existing lamellae.

In the next section are investigated the mechanisms responsible for the alteration of PE at the macromolecular and microstructural scales during Period II of thermal oxidation (re-increase in  $M_w$ , decrease in the global  $X_c$  ratio, evolutions of the elementary  $X_{ci}$  ratios and  $L_{ci}$  related to the various populations of secondary lamellae).

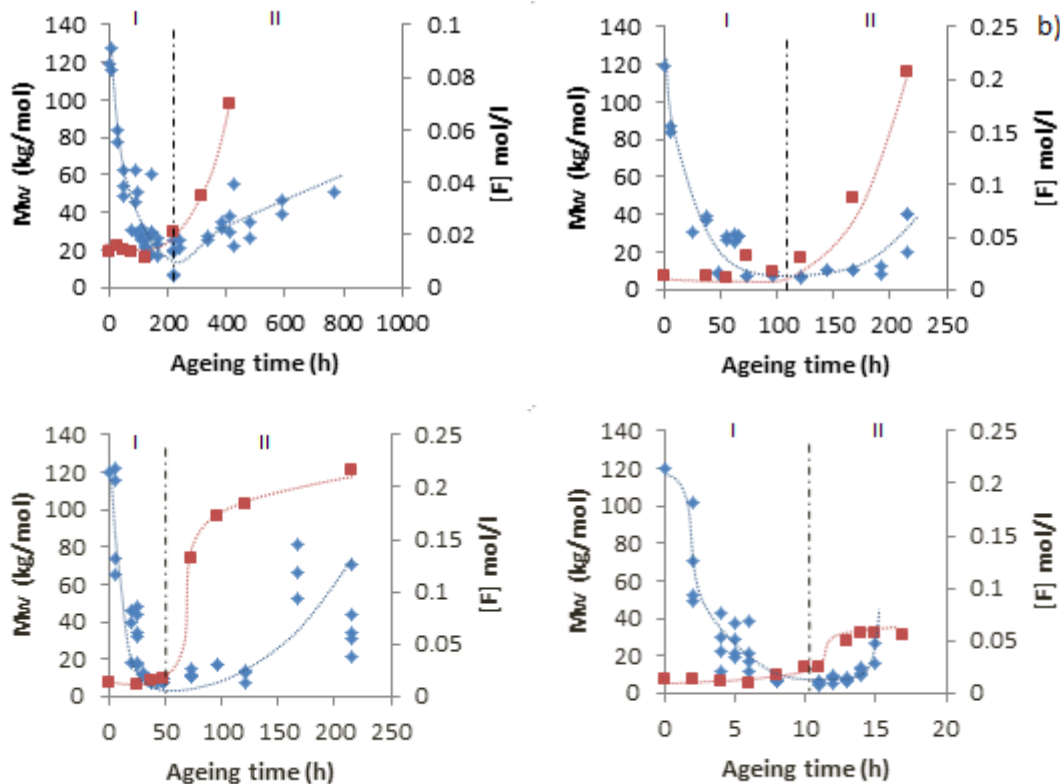
### 3.5 Effect of thermo-oxidation on $M_w$ and the microstructure: Period II

#### 3.5.1 Origin of $M_w$ increase during the second period

It has been previously observed that  $M_w$  re-increases during the second period, from 216h at 100°C, 120h at 110°C, 48h at 120°C and 11h at 140°C (Cf. Figure 3). This trend is accompanied by a decrease in the global  $X_c$  ratio (Cf. Figures 3, 4 and 5).

In order to confirm that the crosslinking process is involved in  $M_w$  increase and to figure out its molecular origin, the evolutions of  $M_w$  and double bond (as determined by FTIR, Cf. section 2.3.5.) were plotted together as a function of ageing time. Data collected for PE films exposed in air at the various temperatures are displayed in Figure 16.

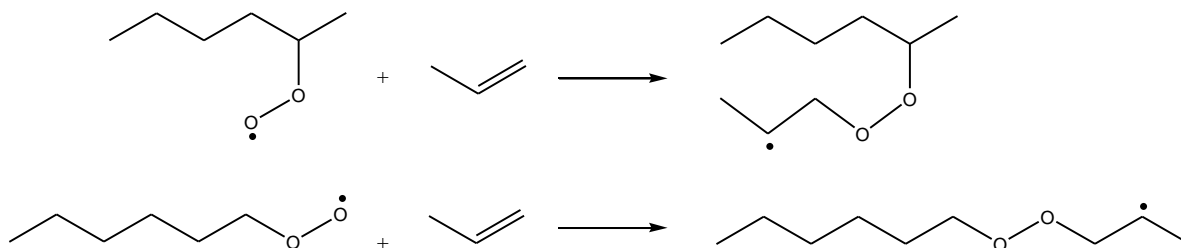
It appears in Figure 16 that double bonds are formed during the course of oxidation. Moreover, the formation of such species can be correlated to the crosslinking process, as the double bond concentration starts to increase in the same time as  $M_w$ , after characteristic ageing periods of 216h at 100°C, 120h at 110°C, 48h at 120°C and 11h at 140°C, *i.e.*, at the very beginning of Period II.



**Figure 16:** Comparison between the evolutions versus ageing time of the average weight molar mass (♦) and the double bond (■) for samples of PE films exposed in air at 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d) (with I: the first period and II: the second period)

It is admitted that double bonds are formed by radical disproportionation in the thermal oxidation mechanistic scheme [22].

A mechanism has been proposed to account for the formation of crosslinks, which involves the reaction between peroxide radicals and double bonds, as illustrated in Figure 17 [40]. It is believed that this mechanism is the cause of the observed re-increase in  $M_w$ .



**Figure 17:** Scheme accounting for the formation of crosslinks, and involving the reaction between double bonds and central/terminal peroxide radicals [40]

Further experimental evidences of the crosslinking process were obtained by dissolving thermo-oxidized PE samples in an adequate solvent, and then assessing the remaining gel fractions.

Such an investigation was carried out on two aged samples:

- a first type had been previously exposed at 120°C in air for 48h. According to Figure 16.c, chain scissions are the main process that occurred in this case, as the course of oxidation is still in Period I,
- the other samples were exposed at 120°C in air for 168h. In these specimens, an additional crosslinking phenomenon is expected (see evolution of  $M_w$  during Period II, in Figure 16.c)

These samples were all dissolved in TCB, using the same procedure previously described in section 2.3.1., regarding the preparation of specimens for HT-GPC characterizations. For both types of analyzed samples, three filters were weighted before and after filtration of the polymer solutions.

Insoluble Gel fractions of less than 2 wt. % and approximately 10 wt. % were obtained for specimens aged respectively during 48h and 168h. This result confirms that substantial crosslinking takes place after a critical ageing time, *i.e.*, after the breaking point on Figure 16.c (boundary between Periods I and II).

In addition, the presence of a gel implies that a fraction of the polymer cannot be solubilized in TCB, and that measurements performed by HT-GPC analyses on the soluble fraction provide underestimated  $M_w$  values for specimens in which the crosslinking process is predominant. It can be concluded that the increase in  $M_w$  observed in Figures 3 and 5 after the breaking points of the curves (Period II) should actually be more pronounced.

Mechanisms involved in the evolutions on PE microstructure will now be discussed.

### 3.5.2 Origin of the microstructure evolution during the second period

Regarding the decrease in the global  $X_c$  ratio during Period II, it appears, based on the comparison between PE samples aged at 120°C in aerobic and anaerobic conditions (Figure 8), that it is exclusively related to oxidation. To better understand the mechanisms responsible for this drop of crystallinity in the case of PE specimens aged in air (Cf. Period II of thermal-oxidation in Figures 4, 5, 9 and 11), the evolutions of the thickness  $L_{ci}$  and elementary  $X_{ci}$  ratio of the different populations of lamellae will be discussed.

The decrease in global  $X_c$  during Period II is combined with the following evolutions:

- As regard the thinnest secondary lamellae of thickness  $L_{c4}$ , their disappearance is observed after 144h at 110 °C (Cf. Figure 13.b) and 477 hours at 100 °C (Cf. figure 12.b). Such a disappearance can be explained by the melting of these thin lamellae over ageing (ageing temperature  $\geq$  melting temperature (50.5-100.5°C) of these lamellae) which could not recrystallize afterwards because the melt phase has been subjected to crosslinking. Indeed, the crosslinking process prevents the recrystallization of this part of the amorphous phase [13,23,41].
- For lamellae of thickness  $L_{c3}$ , whose melting temperatures are between 100.5 and 111.5°C, different evolutions are observed, depending on the aging temperature. In the case of PE specimens aged in air at 100°C, the thickness of these lamellae increase until they become lamellae  $L_{c2}$  at 216h (Cf. Figure 12.a). So the elementary ratio  $X_{c3}$  associated to these lamellae decreases during Period II (Cf. Figure 12.b). For specimens aged in air at 110°C, lamellae of thickness  $L_{c3}$  have totally disappeared at the end of Period I (Cf. Figures 13.a and b). This disappearance can be explained by the melting of these lamellae (as previous ageing temperature  $\geq$  melting temperature (100.5-111.5°C)) which could not recrystallize afterwards because the melt phase has been subjected to crosslinking. For specimens exposed in air at 120°C, the thickness  $L_{c3}$  and  $X_{c3}$  ratio decrease up to 120 hours and then these lamellae disappear (Cf. Figure 14.a and b). This evolution can be explained as previously by their melting during ageing (ageing temperature  $\geq$  melting temperature (50.5-111.5°C)). The lamellae could not recrystallize because of crosslinking phenomenon. As  $L_{c3}$  and  $L_{c2}$  are constant over the ageing in the Period II, it confirms that the disappearance of these lamellae at 110°C and 120°C in presence of oxygen respectively is due to the chemical degradation, more particularly to the crosslinking phenomenon that prevents the recrystallization.
- At 100°C and 110°C, a sharp decrease of  $X_{c2}$  has been observed whereas  $X_{c1}$  increase. These evolutions can be related to the thickening of some lamellae  $L_{c2}$  ( $T_f > 120^\circ\text{C}$ ) which become primary lamellae  $L_{c1}$ .  $L_{c2}$  is constant as shown in the Figure 12 a and 13 a, this can be due to the fact that only  $L_{c3}$  that become  $L_{c2}$  are taken into account because  $L_{c2}$  become  $L_{c1}$ . Regarding lamellae of thickness  $L_{c2}$  at 120°C in aerobic conditions, a sharp decrease in  $X_{c2}$  ratio is also observed during Period II (Cf. Figure 14 b). This change can be partially explained by the melting followed by the crosslinking of some of these lamellae whose melting temperatures are between 111.5 and 120°C. Furthermore, at

120°C, a disappearance of  $Lc_2$  is observed, suggesting that some  $Lc_2$  lamellae increase until becoming primary lamellae  $Lc_1$ . The thickening of these lamellae  $Lc_2$  is confirmed by the disappearance of their shoulder on the thermogrammes because they are shifted to the high temperatures. Consequently, the determination of  $Lc_2$  is not possible (Cf. Figure 14a).

- Finally regarding the primary lamellae, an increase in  $Xc_1$  ratio is observed for materials aged at 100°C, 110°C and 120°C (Cf. Figures 12.b, 13.b and 14.b). This increase may be related to a thickening of  $Lc_2$  lamellae, which would be transformed into primary lamellae as mentioned above. In addition, the increase in thickness  $Lc_1$  of primary lamellae observed at 110°C and 120°C (Cf. Figures 13.a and 14.a) can be attributed to a chemi-crystallization phenomenon at the surface of these lamellae. The phenomenon of annealing at the surface of primary lamellae could be dismissed because  $Lc_1$  is constant under anaerobic condition at 120°C (Cf. Figure 15.a).

In summary, during Period II, the drop of global  $Xc$  ratio may result from the melting of crystallites (that have a melting temperature lower than the ageing temperature), which could no longer recrystallize due to crosslinking phenomena. During this period, the chemi-crystallization phenomenon engenders the thickening of primary  $Lc_1$  at 110°C and 120°C and secondary  $Lc_2$  lamellae at 100°C, 110°C and 120°C. Nevertheless, the increase in the crystallinity ratio, related to the crystallisation phenomena, would extensively be counterbalanced by the decrease in the crystallinity ratio, related to the melting and the crosslinking of the secondary lamellae. Finally the ageing in anaerobic condition has permitted to reject the presence of an annealing process at the surface of lamellae and the HT-GPC analysis confirmed the occurrence of the crosslinking phenomenon.

After studying the evolutions of the proportion and thickness of the different populations of lamellae, changes in  $La$  and  $Lp$  during Period II will be now discussed.

As shown in Figures 9 and 11, during Period II,  $La$  and  $Lp$  of primary lamellae decrease while  $La$  and  $Lp$  of both primary and secondary lamellae increase. This latter increase is even more pronounced at higher ageing temperatures (Figure 11). The decrease in the primary  $La$  can be explained by the thickening of primary lamellae as well as the increase in  $Xc_1$  ratio. However, when taking into account both primary and secondary lamellae, the  $La$  increase can be mainly related to the melting of secondary lamellae (which have their melting temperature lower than the ageing temperature) which are no longer able to crystallize because they have been subjected to a crosslinking phenomenon.

### 3.6 Causal chain at the various scales

From results presented in sections 3.2 and 3.3, the various mechanisms involved in the macromolecular and microstructural evolutions of PE during Period I and II of the thermal oxidation process, have been highlighted. Considering the repercussions from the molecular level to the upper scales, it was possible to explain the drop of  $Mw$  associated with the increase in crystallinity during Period I, and the  $Mw$  increase associated with the decrease in

crystallinity during Period II. Finally, Figure 18 provides a global scheme of the various processes involved during the first and second periods of thermal-oxidation, from the molecular scale up the microstructural level.

	Period I	Period II
Molecular scale	- formation of carbonyl products from hydroperoxide decomposition	- formation of double bonds by radical disproportionation - reaction of double bonds with peroxide radicals (Figure 17)
Macromolecular scale	- chain scission leads to a drop in the $M_w$ of macromolecular chains, during the hydroperoxide build up	- formation of crosslinks in the amorphous phase until the formation of a crosslinked gel structure, from reactions involving double bonds, during hydroperoxide decomposition - increase in $M_w$ of the polymer
Microstructural scale	- diffusion and chemi-crystallization of small chain segments at the surface of secondary crystallites of thickness $L_{c2}$ and $L_{c3}$ as long as chain-scission is the predominant process at the macromolecular scale, annealing phenomenon seems not to be the cause of these thickenings - increase in the amount of the thicker lamellae ( $X_{c1}$ and $X_{c2}$ ) attributed to an annealing phenomenon and to the coalescence of different populations of secondary lamellae - such annealing and chemi-crystallization phenomena lead to an increase in the global crystallinity ratio - no increase in the thickness $L_{c1}$	- hampering of the diffusion of small chain segment prevents the chemi-crystallization process while the crosslinking process becomes predominant - crosslinking of thinner lamellae ( $T_f < T^\circ\text{C}$ of ageing) that melt during ageing and therefore can no longer recrystallize since the melt phase - all these phenomena lead to the observed drop in crystallinity ratio, however, a slight thickening of primary lamellae at 110°C and 120°C occurs possibly due to chemi-crystallisation during this period and the thickening of $L_2$ by chemi-crystallisation that become $L_{c1}$ . - at the particular temperature of 140°C, which is above the melting

of the primary lamellae is observed at this stage.	temperature, the decrease in the global $X_c$ ratio might be linked to the fact that the highly degraded material would not be in the optimal condition to re-crystallize.
--	--

**Figure 18:** Scheme of the thermo-oxidation of PE at the different scales during the first and the second periods.

## 4. Conclusion

In this study, a multi-technique approach involving FTIR, HT-GPC, DSC, WAXS and SAXS characterizations, made it possible to correlate the changes induced by thermal ageing of PE samples, at the molecular, macromolecular and microstructural scales.

The evolutions of  $M_w$  and the global  $X_c$  ratio as a function of ageing time revealed the existence of two distinct periods in the course of oxidation, with a breaking point at the same ageing time. During Period I, a decrease in  $M_w$  is accompanied by an increase in the global  $X_c$  ratio, while these trends are reversed during the Period II.

The drop of  $M_w$  during Period I means that a predominant chain-scission process occurs, leading to the formation of small chain segments. The increase in the global  $X_c$  is difficult to explain, if one considers only the primary lamellae. Thus, a study based both on the evolution of the lamellar morphology of all primary and secondary lamellae were undertaken. It showed that the increase in  $X_c$  is related both to i) the increase in size of the thicker secondary lamellae (of thickness  $L_{c2}$ ) by chemi-crystallization phenomena and ii) the increase in number by coalescence and annealing phenomena. Indeed, a coalescence process of the thinnest lamellae leading to the formation of thicker lamellae has been highlighted, which helps explaining, amongst others, the slight increase in crystallinity ratio  $X_{c1}$  of primary lamellae during Period I. Finally, during this stage no phenomenon of chemi-crystallization and annealing seems to happen at the surface of the primary lamellae as their thickness  $L_{c1}$  remains constant. Thus, the increase in global  $X_c$  is mainly ascribed to the increase in the number and size of secondary lamellae.

In the second period, the increase in  $M_w$  is related to a crosslinking phenomenon in the amorphous layer. The detection of an insoluble gel fraction confirmed the occurrence of crosslinking phenomenon over ageing time. During Period II, the  $X_c$  drop could mainly be explained both by the melting of secondary crystallites which could no longer crystallize due to crosslinking phenomena in the melt phase. The increase in secondary and primary lamellae  $L_a$ , observed during this period, can mainly be attributed to the melting of secondary lamellae. Moreover, during Period II, the observed increases in thicknesses  $L_{c1}$  may be caused by a chemi-crystallization phenomenon on the primary lamellae and on  $L_{c2}$  that become  $L_{c1}$ , but the increase in the crystallinity ratio, induced by this phenomenon, is extensively counterbalanced by the melting and the crosslinking of the secondary lamellae.

In a further step, it would be interesting to study the effects of macromolecular and microstructural evolutions on the mechanical properties of thermo-oxidized PE, in order to

determine quantitative criteria of embrittlement. This work will be presented in a forthcoming paper.

## References

- [1] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, X. Colin. The thermo-oxidative degradation of high density polyethylene at molecular and macromolecular scales, to be submitted in Journal of Polymer Sciences
- [2] Y. H. Kao, P. J. Phillips. Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes1: structural and fusion studies. *Polymer* 27 (1986).
- [3] P. Pagès, F. Carrasco, J. Saurina, X. Colom. FTIR and DSC study of PE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during Canadian winter. *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (1996) 153-159.
- [4] J. Tireau. Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans. PhD thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2011.
- [5] M. Iring, F. Tudos, Z. Fodor, T. Kelen. The thermo-oxidative degradation of polyolefins-Part10, correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase. *Polymer Degradation and Stability*, 2(2) (1980) 143-153.
- [6] J. Weon. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 14-20.
- [7] L.C. Mendes, E.S. Rufino, F.O.C. De Paula, A.C. Torres Jr. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of PE after weathering in Rio de Janeiro city. *Polymer Degradation and Stability*, 79 (2003) 371-383.
- [8] J.J. Janimak, G.C. Stevens. Structure correlated properties of metallocene catalysed polyethylenes by modulated temperature Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta* 332(1999) 125-142.
- [9] J. Viebke, E. Elble, U-W. Gedde. Degradation of polyolefin pipes in hot water applications: Simulation of the degradation process. *Polymer Engineering and Science* 36(4) (1996) 458-466.
- [10] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado. N.S. Allen, E. Fontan. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry* 147(3) (2002) 213-24.
- [11] J.I. Weon, K.Y. Choi. Mechanical property behaviors of polyethylene pipe due to thermal-degradation. *Polymers-Korea*, 33(5) (2009) 446-51.
- [12] D. Srivastava, P. Kumar et G. N. Mathur. Thermo-oxidative degradation studies of ternary blends of polyethylene. *Advanced in Polymer Technology*, 23(1) (2004) 59-70.
- [13] J. Weon. Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer degradation and stability*, 95 (2010) 14-20.
- [14] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 231-238.
- [15] O. Saito. *Journal of the Physical Society of Japan* 13 (2) (1958) 198-206.
- [16] J. Viebke, E. Elble, M. Ifwarson, U.W Gedde. Degradation of unstabilized medium-density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polymer Engineering and Science* 34(19) (1994) 1354-1361.
- [17] C.Y. Yue, W.F. Msuya. Changes in yield in polypropylene of different morphology caused by physical ageing. *Journal of Materials Science Letters* 9(8) (1990) 985-988.
- [18] F. Khabbaz, A-C. Albertsson, S. Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability* 63 (1999) 127-138.
- [19] H. Matsuda, T. Aoike, H. Uehara, T. Yamanobe, et T. Komoto. Overlapping of different rearrangement mechanisms upon annealing for solution-crystallized polyethylene. *Polymer*, 42 (2001) 5013-5021.
- [20] J. Verdu. Vieillissement des polymères, aspects cinétiques, Lavoisier
- [21] C. Hedesiu, D. E. Demco, R. Kleppinger, A. A. Buda, B. Blumich, K. Remerie, V. M. Litvinov. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene. *Polymer* 48 (2007) 763-777.
- [22] X. Colin, C. Monchy-Leroy, J. Verdu. Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples. *Radiation Physics and Chemistry* 80 (2011) 895-901.



- [23] G. Dorner, R. W. Lang, Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD-II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures. *Polymer Degradation and Stability* 62 (1998) 431-440.
- [24] L. Douminge. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. PhD thesis, Université de la Rochelle, 2010.
- [25] R. Mendoza. Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulée par injection. PhD thesis. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2005.
- [26] A. Pawlak et A. Galeski. Cavitation during tensile drawing of annealed high-density polyethylene. *Polymer*, 51 (2010) 5771-5779.
- [27] M. Guyader Coquillat. Vieillissement des propergols à matrice polybutadiène- Modélisation cinétique de l'oxydation. Ph.D. Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2007
- [28] M. Gardette, A. Perthue, J. L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukanszky, S. Thérias. Photo and thermal oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms an influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability* 98(11) (2013) 2383-2390.
- [29] Y. H. Kao, P. J. Phillips. Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes1: structural and fusion studies. *Polymer* 27 (1986).
- [30] M. S. Rabello, J. R. White. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene-I. Chemicrystallization. *Polymer* 38(26) (1997) 6379-6387.
- [31] R.A. Shanksa, J. Lia, L. Yu. Polypropylene-polyethylene blend morphology controlled by time-temperature-miscibility. *Polymer* 41 (2000) 2133-2139.
- [32] A. Krumme, A. Lehtinen, A. Viikna. Crystallisation behaviour of high density polyethylene blends with bimodal molar mass distribution 2. Non-isothermal crystallisation. *European Polymer Journal* 40 (2004) 371-378.
- [33] D.W. Van Krevelen. *Properties of Polymers*, 3rd ed. Elsevier, Amsterdam, (1990) p. 86, 236, 465, 597, 792.
- [34] K.H. Nitta et A. Tanaka. Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes. *Polymer* 42(3) (2001) 1219-1226.
- [35] C. Pons. Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. PhD thesis, Ifsttar, 2012.
- [36] J. Cazenave. Sur le compromis rigidité/durabilité du Polyéthylène Haute Densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation. PhD thesis, 2005.
- [37] H. Zhou et G. L. Wilkes. Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from d.s.c., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology. *Polymer*, 38(23) (1997) 5735-5747.
- [38] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu. Review: Degradation induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science* 43 (2008) 6999-7012.
- [39] Y. L. Joo, O. H. Han, H. K. Lee, J. K. Song. Characterization of ultra-high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR. *Polymer* 41 (2000) 1355-1368.
- [40] B. Fayolle. Fragilisation du polypropylene induite par oxydation, Phd thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2001.
- [41] D. Pittard. Etude de l'organisation à l'état solide et de la mobilité des chaînes polymères dans des nanocomposites PE/POOS. PhD thesis, 2008.
- [42] T. Kagiya, S. Nishimoto, Y. Watanabe, M. Kato. Importance of the amorphous fraction of polypropylene in the resistance to radiation-induced oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability* 12 (1985) 261-

L'étude expérimentale précédente a permis de mettre en évidence deux périodes distinctes dans les évolutions de la masse moléculaire ( $M_w$ ) et du taux de cristallinité global ( $X_c$ ) en fonction de la durée du vieillissement thermo-oxydatif. Lors de la première période, une diminution de  $M_w$  traduit des phénomènes de coupures de chaînes, et s'accompagne d'une augmentation de  $X_c$ . De plus, des vieillissements en condition anaérobie ont permis d'attribuer l'augmentation de  $X_c$  à des phénomènes de chimicristallisation et de recuit. Ce dernier est responsable de la formation de lamelles secondaires qui conduisent à un confinement de la phase amorphe.

Lors de la seconde période, l'augmentation observée de  $M_w$  a été attribuée à des phénomènes de réticulation, car elle survient en même temps que l'apparition d'espèces porteuses de doubles liaisons et la formation d'une fraction de gel insoluble dans le PE. Parallèlement, cette seconde période s'accompagne également d'une diminution de  $X_c$  qui est également indirectement reliée au phénomène de réticulation. En effet, lors du vieillissement thermique, les lamelles secondaires, dont la température de fusion est inférieure à la température de vieillissement, fondent et ne pourraient ensuite plus recristalliser suite au phénomène de réticulation de la phase amorphe. Leur disparition contribue donc à la diminution du taux de cristallinité global. Concernant les lamelles secondaires les plus épaisses ( $Lc_2$ ), une partie d'entre elles serait sujette à des phénomènes de chimicristallisation, et deviendrait après épaississement des lamelles primaires ( $Lc_1$ ), tandis qu'une autre partie subirait un processus d'érosion par dégradation des molécules de lien à l'interphase cristal/phase amorphe. Les phénomènes de chimicristallisation seraient cependant largement contrebalancés par la fusion de lamelles secondaires et de probables phénomènes d'érosion facilités par les hautes températures de vieillissement, générant globalement une forte diminution de  $X_c$  durant cette seconde période.

Après avoir étudié les dégradations induites par le vieillissement thermo-oxydatif à l'échelle macromoléculaire et microstructurale, nous nous intéressons dans la partie suivante à leurs impacts sur les propriétés mécaniques du PE. Cette analyse s'appuie principalement sur des essais de traction uniaxiale, dont les résultats seront discutés à la lumière des évolutions mises en évidence précédemment aux échelles inférieures. Cette étude tentera d'expliquer les évolutions des propriétés mécaniques observées au cours des vieillissements et d'identifier et quantifier des critères de fragilisation du PE, notamment les valeurs critiques de la masse moléculaire et de l'épaisseur de la phase amorphe.



# Consequences of oxidation induced modifications of the macromolecular/crystalline structures on the tensile properties of PE

**M. Da Cruz<sup>a,b</sup>, L. Van Schoors<sup>a</sup>, K. Benzarti<sup>a</sup>, X. Colin<sup>b</sup>.**

*a Université Paris-Est, IFSTTAR, MAST, CPDM, F-77447 Marne-la-Vallée Cedex 2, France*

*b ARTS ET METIERS ParisTech, PIMM (UMR CNRS 8006), 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France*

## **Abstract**

The thermal oxidation of pure additives-free polyethylene (PE) films of thickness 100  $\mu\text{m}$  has been studied in air at 100°C, 110°C 120°C and 140°C. A multi-scale characterization was carried out in order to better understand the causal chain leading to the embrittlement of the polymer. Results reveal the existence of two specific periods during the course of oxidation; the first is linked to the accumulation of hydroperoxides species and involves a predominant chain scission process which causes both a decrease in the average weight molar mass ( $M_w$ ) and an increase in the global crystallinity ratio ( $X_c$ ). This latter is related to the increase in number and size of the secondary lamellae and leads to the confinement of the amorphous layer. On the other hand, the chain scission process seems to have no impact on the size of the primary lamellae. During the second period, a decrease in  $X_c$  ratio and an increase of the interlamellar thickness taking into account the primary and the secondary lamellae are observed, which is ascribed to the crosslinking phenomenon on some secondary lamellae. Finally, tensile tests made it possible to assess the consequences of the modifications at the macromolecular and microstructural scales on the macroscopic scale. Emphasis was put on the major role played by secondary lamellae on the mechanical properties. Moreover, it appears that embrittlement occurs when the average weight molar mass reaches a value of about  $60 \pm 10 \text{ kg.mol}^{-1}$  and that of the interlamellar thickness is about  $7 \pm 1 \text{ nm}$ .

**Keywords:** polyethylene; thermal-oxidation; crystalline and amorphous thicknesses; embrittlement; tensile properties

## 1. Introduction

A better knowledge of degradation mechanisms involved in the embrittlement of thermo-oxidized polymer materials, like polyethylene, is a key issue for lifetime prediction [1]. More particularly, it is important to determine how basic chemical reaction at the molecular scale affects the structure of the material at the macromolecular, crystalline and macroscopic scales [2]. The main process occurring during the first step of oxidation is the random chain scission, which can lead to the thickening of the crystalline layer by chemi-crystallization [3,4,5,]. In a previous paper [6], it has been shown that chain scission induces a decrease in the average weight molar mass ( $M_w$ ) at the macromolecular scale, and to some extent, an increase in the global crystallinity ratio ( $X_c$ ) at the microstructural scale [7,8]. Moreover, the appearance of additional shoulders on the DSC thermograms of aged specimens was ascribed to the formation of secondary lamellae, resulting from an annealing process, *i.e.* a rearrangement of the macromolecular segments under the effect of temperature [9]. Therefore, both chemi-crystallization (due to chain scission) and annealing processes could explain the loss of mechanical properties of oxidized samples at the macroscopic scale, especially the decrease in failure strain [10]. These evolutions lead to a ductile/brittle behaviour characterized by a critical  $M_w$  and a critical thickness of the amorphous layer ( $L_a$ ) [11]. The role of  $L_a$  is obvious as entanglement chains allow the deformation of the polymer. Since chain scissions take place in the amorphous phase, they destroy the entanglement network, hence decreasing the plastic deformation [12].

According to our previous results [6], a coincident breaking point was observed on the evolution curves of  $M_w$  and  $X_c$  ratio versus ageing time. This breaking point defines the beginning of a second period in the course of oxidation, characterized by a re-increase in  $M_w$  and a progressive decrease in the  $X_c$  ratio, which can be related to the occurrence of a crosslinking process. This assertion was confirmed by the detection of double bonds species by FTIR and by the presence of an insoluble gel fraction in PE specimens aged over this breaking point at the various temperatures.

Moreover, there is a wide consensus on the fact that mechanical properties of semi-crystalline polymers, like polyethylene, are mainly governed by the lamellar morphology, *i.e.* the lamellae thickness  $L_c$  and the thickness of the amorphous layer  $L_a$  [1,13,14].

In order to understand the role of the crystalline morphology, Lee *et al.* characterized the microstructure of HDPE films and found a relationship between the lamellar structure and the elastic properties of the films [15]. Indeed, the highly oriented structure of crystalline lamellae provides a high modulus of elasticity. And the lamellar thickness distribution calculated by the Gibbs-Thomson law increases in size and its distribution becomes broader as the annealing temperature increases.

According to Fayolle *et al.*, PE thermo-oxidized at 80°C and 90°C in air, reaches a brittle state when the average weight molar mass becomes lower than 90 kg/mol [11]. Moreover, this critical value seems independent of temperature. These authors found also that the plasticity cannot be active when  $L_a$  becomes lower than a critical value in the range 6-7 nm. Moreover,

from their SEC (Steric Exclusion Chromatography) results, they found that the polydispersity index increases significantly from 13 days of exposure at 80°C, suggesting the existence of a crosslinking process. However, they concluded that the material embrittlement is only due to chain scission, as the crosslink density remains negligible (0.005 mol/kg).

Mendes *et al.* studied the effect of weathering exposure on the properties of HDPE [2]. They found that the Young's modulus increases and the elongation at break decreases during ageing. These authors ascribed these evolutions to the reduction of average weight molar mass and to some extent to the increase of crystallinity. They concluded that HDPE is "mechanically dead" after 2520h of exposure, as its behavior changes from ductile to brittle.

Ojeda *et al.* studied the degradation of linear polyolefin materials (HDPE, LLDPE, and PP), under natural weathering. They found that the actual durability of these polymers may be much shorter than centuries [16]. Indeed, the mechanical properties decreased to zero in less than one year. They ascribed this evolution to the substantial reduction in average weight molar mass ( $M_w$ ) accompanied by a significant increase in the carbonyl concentration. Moreover, for PP, it was found that  $M_w$  distribution curves after 48 days of exposure narrowed and shifted to mean values that were about ten times lower than the initial ones. According to these authors, such a behavior suggests that chain scission occurred in both the amorphous and crystalline phases. Oxidation sites related to the crystalline phase are most likely fold surfaces, loose chain ends and inter-lamellar tie molecules, because the inner crystal is impermeable to oxygen. In addition, Ojeda *et al.* found that, after deletion of the thermal history, the melting temperature of PP significantly decreased with exposure time, which means that smaller crystals with more imperfections increase in number. Such imperfections can be related to oxygenated groups, double bonds, chain ends and branch sites. As regards mechanical characterizations, tensile tests revealed that HDPE loses its mechanical properties rapidly. In particular, the decrease in the elongation at break is mainly related to the degradation by chain scission of the small fraction of amorphous material, which is largely responsible for elastic and plastic deformations, and consequently for the material toughness [16].

Moreover, Weon *et al.* investigated the mechanical properties of linear low density polyethylene samples subjected to thermal ageing [17]. They found both an increase in the tensile strength and a slight drop of the elongation at break during the first 6000h at 100°C. The exposure at elevated temperature leads to a decrease in the chain entanglements density, an increase in the chain alignment and lamellar thickness by virtue of the increased chain mobility. After 6000h of ageing at 100°C, a decrease in the tensile strength was observed, which was explained by an increase in the crosslink density and more particularly, by the creation of secondary intermolecular bonds [17].

In previous papers [6, 18], we analyzed the molecular, macromolecular and microstructural modifications taking place in PE samples exposed to thermal-oxidation. Our experimental investigations explained that during the first period the decrease of  $M_w$  leads to the  $X_c$  ratio increase and is related to the phenomenon of chain scission at the molecular scale and the chemi-crystallisation at the secondary lamellae surfaces at the microstructural scale. During the second period, the re-increase of  $M_w$  leading to the  $X_c$  ratio decrease is related to the

crosslinking process on the secondary lamellae and the tie molecules in the amorphous/crystalline boundary region. This phenomenon has been verified by the occurrence of double bond species at the molecular scale, the decrease in number and in size of the secondary lamellae and the increase of fraction gel at the macromolecular scale.

In the present paper, the evolution of the semi-crystalline morphology ( $L_a$ ,  $L_c$ ) of PE exposed in air at 100°C, 110°C and 120°C, is investigated. An emphasis is placed on the role played by secondary lamellae in the embrittlement process, of the polymer. To our knowledge, indeed, only primary lamellae are considered in classical approaches to determine the thickness of the crystalline layer. Oxidation induced changes in mechanical properties are also studied, in order to determine the critical parameters corresponding to the ductile/brittle transition.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

Materials under study are thin films of PE 80 that were formed by compression molding. PE80 powder, provided by Borealis Company, was placed in a Gibrite laboratory press and compressed during 90 sec. at 190°C temperature and under 240 bars pressure. These settings enable us to obtain about 100  $\mu\text{m}$ -thick films, thin enough to avoid any diffusion effects.

### 2.2 Oxidative ageing conditions

In order to perform accelerated ageing test, films were exposed in a ventilated oven under atmospheric pressure at different temperature 100, 110, 120°C and 140°C.

### 2.3 Characterization methods

This section describes the experimental procedures and techniques used to characterize the thermo-oxidized PE samples at various relevant scales:

- *at the molecular scale*: quantification of hydroperoxide and chain scission concentrations,
- *at the macromolecular scale*: determination of the average weight molar mass  $M_w$ ,
- *at the microstructural scale*: estimation of the  $X_c$  ratio and the thicknesses of crystalline and amorphous layers,
- *and at the macroscopic scale*: assessment of the tensile properties and their evolution over time.

#### 2.3.1 IR analysis (FT-IR)

The course of oxidation was monitored by FTIR spectrophotometry in a transmittance mode. The IR spectra of virgin and thermo-oxidized PE films were determined with a Perkin-Elmer Frontier device within the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  range by averaging the 32 scans obtained with a minimal resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . The titration of the hydroperoxide concentration has required to

couple FTIR spectrophotometry with chemical derivatization techniques, in particular SO<sub>2</sub> treatments [18]. The determination of the chain scission concentration was obtained from Saito's law [18] and is explained in section 3.2.1.

### 2.3.2 Gaz Permeation Chromatography (HT-GPC)

Oxidation induced modifications of the macromolecular structure were assessed by High Temperature Gaz Permeation Chromatography (HT-GPC), using a PL-GPC 220 apparatus from Agilent Technologies. It consisted in a column oven heated at 140°C, an automatic sample changer and three detectors (refractive index, viscometer and light scattering). Such an advanced technology allows a direct measurement of the molecular masses (without extrapolation, correction or column calibration) and degree of branching in a single experiment. The analysis was performed with 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) as eluent stabilized by 0.025 wt% of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT). It was filtered with a 1 µm pore size membrane (glass fibre) before use. The injection volume was 100 µL and the flow rate was 1 mL.min<sup>-1</sup>. PE samples were dissolved in BHT/TCB (at a concentration of 2 g.L<sup>-1</sup>) at 140°C under stirring for 1 hour.

### 2.3.3 Differential Scanning Calorimeter (DSC)

The Modulated Differential Scanning Calorimeter technique, using a MDSC Q1000 apparatus from TA Instrument, has been applied to study the melting behavior of PE in order to determine characteristic parameters of the crystalline microstructure [6], and monitor their evolution during ageing as well. Thermograms were recorded under nitrogen flow (50 mL/min) from 20°C to 150°C, at a heating rate of 1°C/min and with a superimposed temperature modulation (amplitude of 0.159°C with a period of 60 sec). The instrument was calibrated for temperature and calorimetric sensitivities of the cell with indium as a standard. Samples of masses around 5 mg were placed in hermetic aluminum pans.

A global crystallinity ratio ( $X_{C_{DSC}}$ ) was determined from the enthalpy  $\Delta H_m$  of the total heat flow of the melting peak in the temperature interval 50-132°C, using the following expression:

$$X_{C_{DSC}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} * 100 \quad (1)$$

where  $\Delta H_{m0}$  is the melting enthalpy of a perfect polyethylene crystal (292 J/g) [19].

The thickness of the crystalline lamellae  $l_c$  was also calculated from the melting temperature  $T_m$  using Gibbs-Thomson equation [12]:

$$l_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_{m0}} \cdot \frac{T_{m0}}{T_{m0} - T_m} \quad (2)$$



Where  $\sigma$  is the surface energy ( $0.07\text{J/m}^2$ ),  $\rho_c$  the density of the crystalline phase ( $1\text{g/cm}^3$ ),  $\Delta H_{m0}$  the melting enthalpy of the PE crystals ( $292\text{ J/g}$ ) and  $T_{m0}$  the equilibrium melting temperature ( $415\text{K}$ ) [12,19].

It was shown previously [6], that thermo-oxidative ageing of PE leads to the appearance of several shoulders on the DSC thermograms, the number of which depends on the considered ageing temperature: 3 shoulders were detected for samples aged at  $100^\circ\text{C}$  and  $110^\circ\text{C}$  and 2 shoulders for specimens exposed at  $120^\circ\text{C}$ . For this reason, a specific thickness of primary and secondary lamellae can be calculated using the following equation (3):

$$L_{C \text{ primary+secondary}} = \frac{\text{area}_{c1}}{\text{total area}} * L_{c1} + \frac{\text{area}_{c2}}{\text{total area}} * L_{c2} + \frac{\text{area}_{c3}}{\text{total area}} * L_{c3} + \dots \quad (3)$$

Where

- a thickness  $L_{c1}$  related to the distribution of primary lamellae,
- $L_{c2}, L_{c3}, L_{c4}$  related to the thicknesses of the secondary lamellae,
- $c_1, c_2, c_3, c_4$  are the area corresponding to the different population of lamellae.

The  $X_c$  of secondary lamellae have been obtained from the  $\text{area}_{c2}, \text{area}_{c3}, \text{area}_{c4}$  and using the equation 1.

The  $L_p$  of primary and secondary lamellae is calculated from the above  $L_c$  (Equation 3) and the crystallinity ratio  $X_c$  of all crystals melting from the relation [6]:

$$L_{p \text{ primary+secondary}} = \frac{L_{c \text{ primary+secondary}}}{X_c} \quad (4)$$

Finally the corresponding  $L_a$  is obtained by subtracting  $L_c$  from the  $L_p$  of the secondary and the primary lamellae.

### 2.3.4 SAXS Small-angle X-ray scattering

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is a well-known technique to characterize the semi-crystalline structure of polyolefin polymers [20,21].

SAXS experiments were carried out using a Xenocs setup, attached to a sealed X-ray source tube (50 kV and 1 mA), providing focused-line, Ni-filtered CuK $\alpha$  radiation ( $1.54\text{ \AA}$ ). The scattering signal was recorded using a MARresearch 300 2D position sensitive detector. Data calibration and measure of the sample-detector distance were performed using behenate powder AgBe ( $\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$ ). The intensity of the pattern was integrated using FIT2D software, in order to obtain diffusion *versus* wave vectors  $q$  curves diffusion peaks. To refine calculations of the thickness of amorphous layer related to primary lamellae  $L_a$ , Lorentz correction was applied to the gross intensity [6].

### 2.3.5 Tensile tests

Mechanical characterizations were carried out using a universal testing machine 5969 from Instron Instruments, equipped with a load cell of capacity 100 N, and a non-contact Advanced Video Extensometer (AVE) to measure the displacement in the gauge length region. Tensile tests were performed at a cross-head speed of 50 mm/min at 23°C, on dumbbell-shaped specimens with a useful cross-section of thickness 100  $\mu\text{m}$  and width 4 mm. The shaping of the dumbbells has been done with a cutter since the type 5 of the norm ISO 527-3.

To evaluate the experimental scattering, ten tensile tests were carried out on neat specimens; whereas five tests were performed for each series of aged samples. The Young's modulus was calculated from the slope of the initial linear part of the curves, up to 0.7% elongation.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Multi-scale analysis

In order to better understand the global scheme of thermo-oxidation, the causal chain has to be investigated from the molecular scale up to the macroscopic level. In this section are first explored the repercussions of basic oxidation reactions on the macromolecular structure, on the lamellar morphology and on the microstructure. Some of the reported data were presented in previous papers [6, 18]

#### 3.1.1 Repercussion of molecular degradations on the macromolecular structure

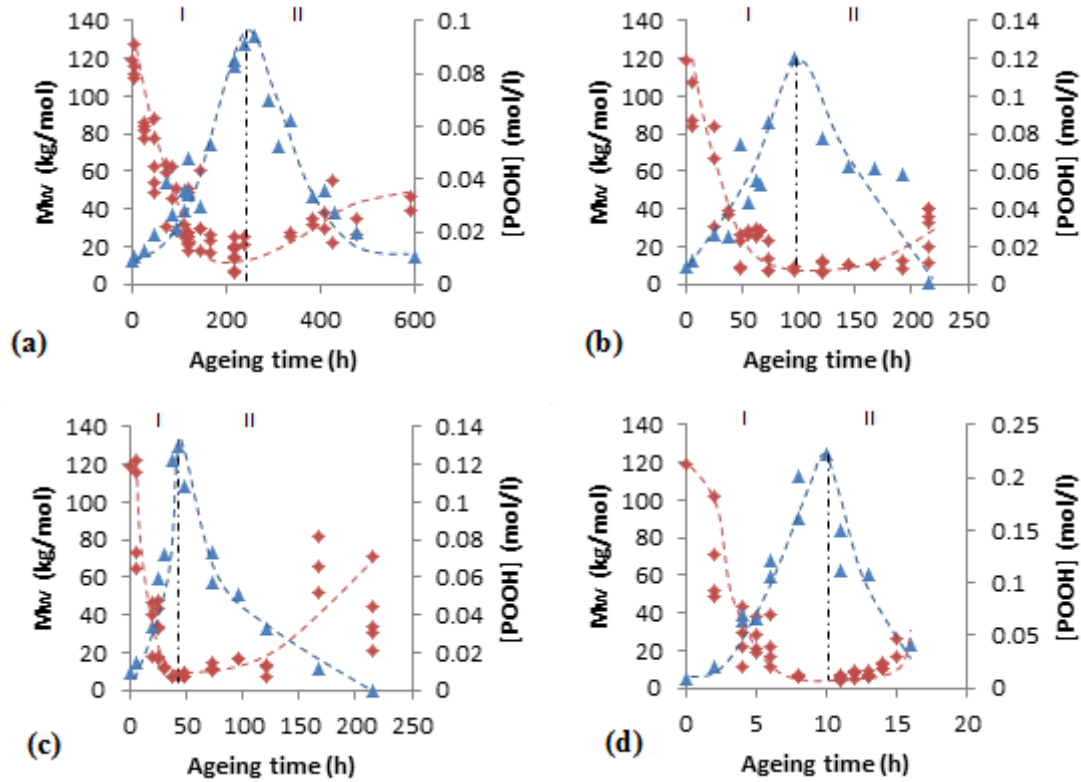
Figure 1 displays together, the time evolutions of the average weight molar mass ( $M_w$ ) as determined by SEC, and the hydroperoxide concentration ( $[POOH]$ ) as determined by  $\text{SO}_2$ -FTIR and already detailed in a previous paper [18], for PE samples exposed in air at the various ageing temperatures.

Evolutions of  $M_w$  and  $[POOH]$  seem closely related, since a breaking point is observed at the same critical ageing time on the respective curves, and for a given temperature: 216h at 100°C, 120h at 110°C, 48h at 120°C and 11h at 140°C.

Before the breaking point of the curves, several trends are observed: an increase in  $[POOH]$  values and a sharp drop of  $M_w$  are observed over ageing time. The first phenomenon results from an accumulation of hydroperoxides at the molecular scale, while the second is related to a predominant chain scission process at the macromolecular scale.

After the breaking point of the curves, and whatever the ageing temperature, a significant drop of  $[POOH]$  values is observed and  $M_w$  seems to re-increase over time. At this critical point, the decomposition rate of hydroperoxide species becomes higher than their formation rate on the one hand, and it is suspected that a crosslinking process becomes predominant over the chain scission on the other hand. From this observation, it is likely that the increase in  $M_w$  values after the breaking point, (ascribed to a crosslinking process), is induced by

chemical reactions involving species formed by the hydroperoxide decomposition. It was shown in various articles [6,17,18] that these species correspond to double bonds.



**Figure 1:** Compared evolutions of the average weight molar mass  $M_w$  ( $\blacklozenge$ ) and the hydroperoxide concentration  $[POOH]$  ( $\blacktriangle$ ) over ageing time for samples of PE films exposed in air at temperatures of 100°C (a), 110°C (b), 120°C (c) and 140°C (d), with I: the first period and II: the second period.

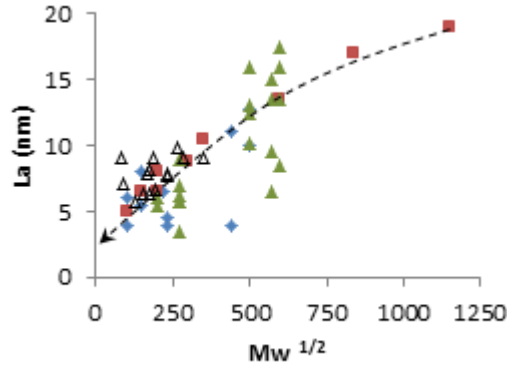
### 3.1.2 Repercussion of oxidation on the lamellar morphology

In order to evaluate the effect of  $M_w$  on the thickness of the amorphous layer ( $La$ ) which take into account the primary and secondary lamellae (as detailed in the section 2.3.3 and in a previous paper [6]), we have plotted the square root of  $M_w$  versus  $La$  during the first period (see Figure 2). Our data were also compared to other experimental data found in literature for PE samples subjected to thermal ageing [21,22,23].

Results reveal that our experimental values and bibliographic data can both be fitted by the same  $La$  versus  $M_w^{1/2}$  curve. It can thus be concluded that the decrease in  $M_w$  leads to lower values of  $La$ , hence to a confinement of the amorphous layer. In the literature papers, the authors related this evolution to the chemi-crystallisation and the annealing processes.

During the first period, until 216h at 100°C, 120h at 110°C, 48h at 120°C and 11h at 140°C, chain scission is the predominant process at the macromolecular scale (*Cf.* Figure 1). The rubber entanglement network of the amorphous phase is partially destroyed, thereby releasing small macromolecular chain segments, which can easily crystallize during the ageing

treatment. Such a process is mainly due to the occurrence and the thickening of the secondary lamellae, as shown in a previous paper [6].

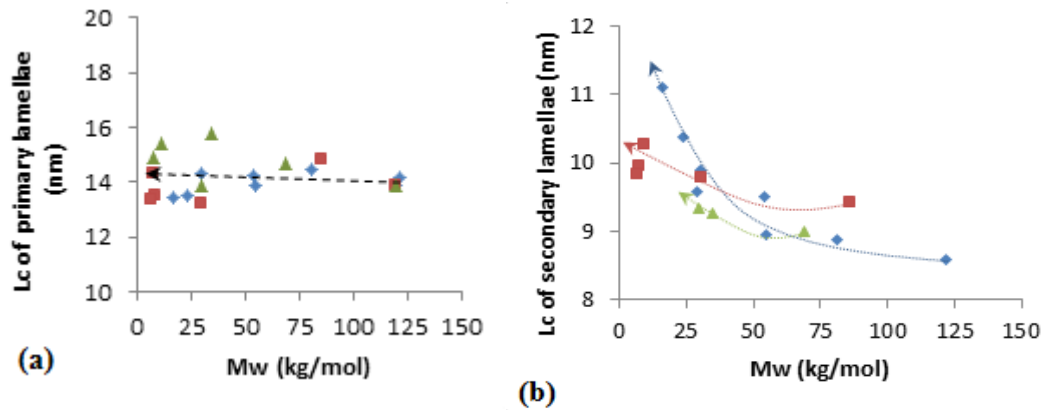


**Figure 2:**  $L_a$  ( $\Delta$ ) versus  $M_w^{-1/2}$  for PE specimens exposed in air at 100°C, 110°C and 120°C. Data from the literature, obtained by different authors, are also plotted for the sake of comparison: ( $\diamond$ ) Voigt-Martin et al. [22], ( $\blacksquare$ ) Nitta et al. [21], ( $\blacktriangle$ ) Kennedy et al. [23].

To confirm the effect of the  $M_w$  evolutions on the variations of the primary and secondary lamellae thicknesses ( $L_c$ ), these latter have been plotted as a function  $M_w$  (during the first period of ageing only). Corresponding evolutions are displayed in Figures 3.a and 3.b, respectively.

It is found that  $M_w$  has no significant effect on the thickness of primary lamellae over the considered period of time, whatever the ageing temperature. Indeed, a steady value of 14 nm is obtained for  $L_c$ . From this result, it can be concluded that  $L_c$  of primary lamellae is independent of  $M_w$ .

Differently, the thickness of secondary lamellae is found to increase as  $M_w$  decreases, which means that some chemi-crystallization and/or annealing processes occur on this population of lamellae. Previous results in anaerobic condition at 120°C have shown that the primary and secondary lamellae thickness did not evolve over ageing time and thus during the decrease of  $M_w$  [6]. Consequently the thickening of these lamellae is not related to annealing process but to the chemi-crystallization process. As shown in a previous paper a coalescence phenomenon of the thinnest secondary lamellae could also be added to the chemi-crystallization process. This result highlights the specific effect of thermal oxidation on the morphology of secondary lamellae.



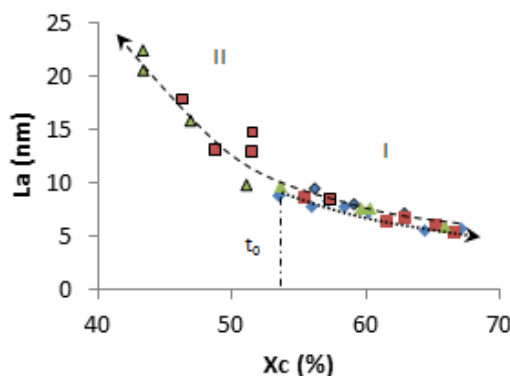
**Figure 3:** Thicknesses ( $L_c$ ) of primary (a) and secondary (b) lamellae versus  $M_w$ , in the case of PE specimens exposed in air at 100°C (◆), 110°C (■) and 120°C (▲). Only data collected during the first period of ageing are presented here.

### 3.1.3 Compared evolutions of the lamellar morphology and the microstructure

To determine if the thickness of the amorphous layer ( $La$ ) is correlated to the crystallinity ratio ( $X_c$ ), the evolutions of both properties induced by thermal ageing have been compared. Figure 4 displays the plots of  $La$  versus  $X_c$  for specimens exposed to various ageing temperatures.

During the first period of oxidation, it is found that the increase in  $X_c$  ratio is gone with a decrease in  $La$ . Both phenomena can be mainly ascribed to the formation and the increase in number of secondary lamellae and to the increase in number of primary lamellae, which increases the global crystallinity ratio and leads to the confinement of the amorphous layer [6].

During the second period of the oxidation process, the observed decrease in  $X_c$  ratio is accompanied by a thickening of the amorphous layer (increase in  $La$  values), indirectly related to the aforementioned crosslinking process. The main reason is linked to the fact that the melting of some lamellae that have their melting temperature below the ageing temperature followed by a crosslinking process prevents crystallisation to proceed.



**Figure 4:**  $L_a$  versus the crystallinity ratio ( $X_c$ ) for samples exposed in air at 100°C (◆), 110°C (■) and 120°C (▲). The framed markers correspond to the cross-linked samples with I (...) the first period and II (--) the second period.

The oxidation at the macroscopic scale during the first period has been studied in order to understand its consequences on the mechanical properties.

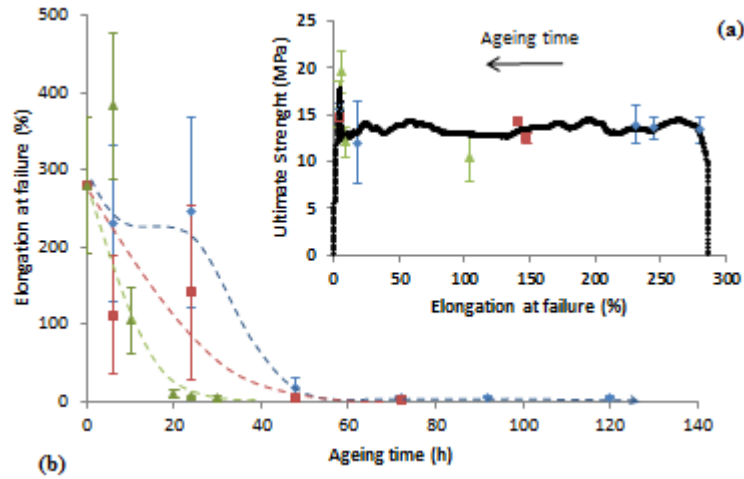
### 3.2 Consequences of oxidation induced modifications at lower scales on macroscopic properties

To our knowledge, the role of secondary lamellae in the embrittlement of thermo-oxidized PE has never been explored. In order to address this point, it is proposed in this section, to investigate the repercussion of all the alterations induced by thermo-oxidation at lower scales, on the mechanical properties of the material at the macroscopic level.

In order to complement the above reported SAXS, SEC and DSC data, tensile tests were carried out on aged samples to determine their macroscopic mechanical behaviour. The test procedure is described in section 2.3.5.

It is to note that samples aged over 120h at 100°C, 72h at 110°C and 30h at 120°C, could not be tested, as they became too brittle and broke systematically in the grips of the testing machine.

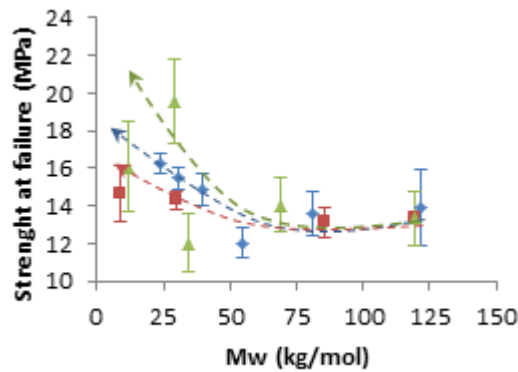
As a starting point, the global evolution trend of the ultimate strength *versus* the elongation at failure (a) and the evolution of elongation at failure versus ageing time (b) are displayed in Figure 5.a and b, for all specimens subjected to various periods of exposure at 100°C, 110°C and 120°C. Despite the scattering of the results, the elongation at failure decreases whatever the ageing temperature. This decrease is even more important since the ageing temperature is important. The elongation at failure before the exposition is about 300%, and then decreases abruptly, to reach for example a value close to 20% after 48h at 100°C. This result shows that embrittlement is a catastrophic process that occurs at very short time of oxidation [13,24]. On this basis and according to the literature, elongation at failure can be used as an indicator of the ductile-brittle transition in order to determine the lifetime of PE [1,10,25].



**Figure 5:** (a) Ultimate strength versus elongation at failure over ageing time and tensile curve of unaged samples in nominal elongation-strength coordinates (-)  
(b) Elongation at failure versus ageing time for specimens exposed in air at 100°C (◆), 110°C (■) and 120°C (▲)

The relationship between two key parameters related to the macromolecular and macroscopic scales, *i.e.*  $M_w$  and the ultimate strength, is displayed in Figure 6.

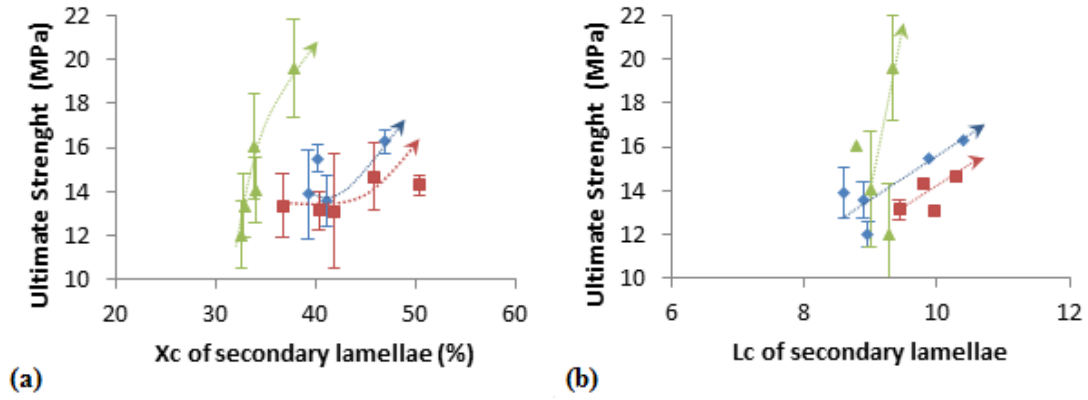
Results show that the ultimate strength remains almost constant in a first step, and then increases as  $M_w$  drops, in a second step. This increase may be linked to the fact that the ageing samples reached the shoulder of the strength at yield (Figure 5a).



**Figure 6:** Ultimate strength versus  $M_w$  for specimens exposed for various periods of time at 100°C (◆), 110°C (■) and 120°C (▲).

In order to highlight the effect of the secondary lamellae on the mechanical characteristics, the evolution of the number and size of these lamellae on the ultimate strength were investigated. Figure 7.a and 7.b show respectively the evolutions of the ultimate strength as a function of  $X_c$  ratio and the thickness of the secondary lamellae ( $L_c$ ).

Results show the ultimate strength increases together with  $X_c$  and  $L_c$  of the secondary lamellae. Therefore, a correlation is established between the ultimate strength and the number and size of the secondary lamellae, during the first period of thermo-oxidation.

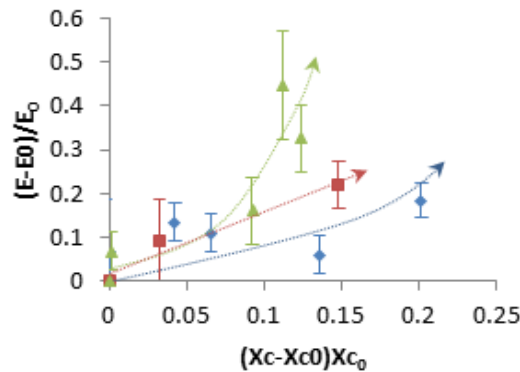


**Figure 7:** Ultimate strength versus the crystallinity ratio (a) and the  $L_c$  (b) of the secondary lamellae at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲)

### 3.2.1 Evolution of the Young's modulus

Figure 8 displays the relative variation of the Young's modulus as a function of the relative variation of the  $X_c$  ratio of secondary lamellae during the first period of oxidation, for specimens exposed at 100, 110 and 120°C.

Results show that the increase in  $X_c$  ratio of secondary lamellae is accompanied by an increase of the Young's modulus resulting from an increased stiffness (confinement of the amorphous layer and reinforcement effect of the crystalline phase) [3,10]. Moreover this increase is found to be highly dependent on the temperature. Similar results were found by Mendes *et al.* on HDPE samples without additives submitted to natural weathering conditions [2]. These authors found an increase in, the Young's modulus from 430 to 500 MPa between the initial state and specimens aged for 2520h.

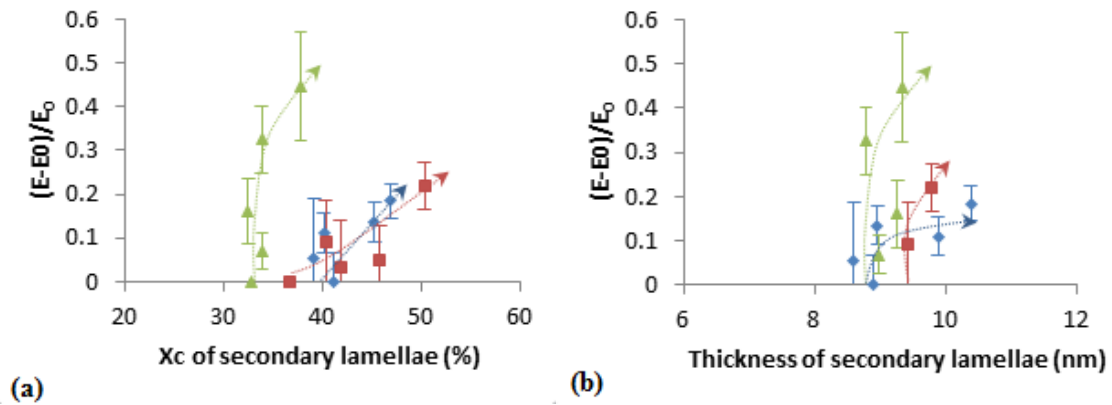


**Figure 8:** Relative evolution of the Young's modulus versus the relative evolution of the crystallinity ratio of secondary lamellae for specimens exposed at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).

In order to better understand the role of the secondary lamellae on the Young's modulus, the relative evolution of the Young's modulus has been plotted as a function of  $X_c$  ratio and  $L_c$  of secondary lamellae in Figure 9.a and 9.b, respectively. These results show that the increase of



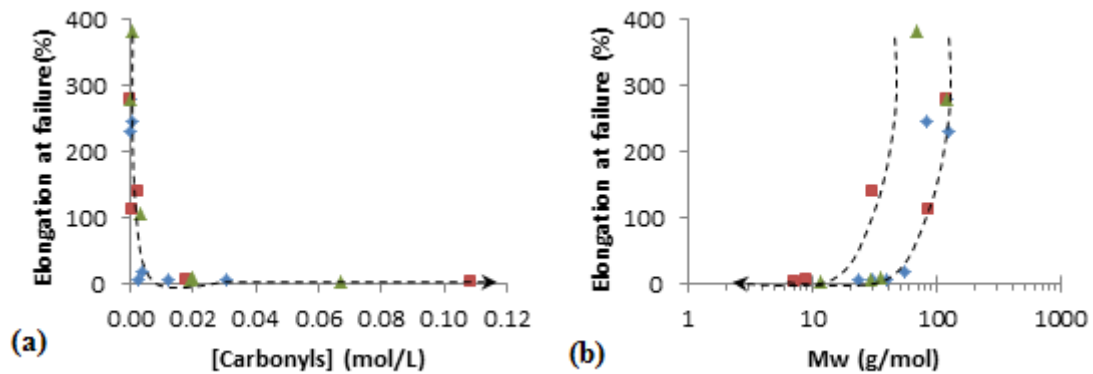
the Young's modulus is also related to the increase in number and in size of the secondary lamellae.

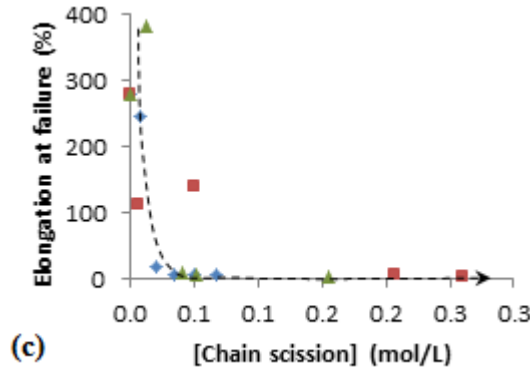


**Figure 9:** Relative evolution the Young's modulus versus  $X_c$  ratio (a) and  $L_c$  (b) of secondary lamellae for PE specimens exposed in air at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲).

The secondary lamellae seem to play a key role on the mechanical characteristics.

A multi-scale comparison was then carried out to establish the causal chain of the thermal oxidation process of PE from the molecular scale up to the macroscopic level. In this line, the elongation at failure has been plotted as a function of the carbonyl concentration, the average weight molar mass and the chain scission concentration, as shown in Figure 10.a, 10.b and 10.c, respectively.





**Figure 10:** Elongation at failure versus the carbonyl concentration (a), versus the average weight molar mass (b), and versus the chain scission concentration (c) for PE specimens exposed in air at 100°C (◆), 110°C (■) and 120°C (▲).

From the graph in Figure 10.a, it is found that embrittlement occurs at very low conversion of the oxidation. The sharp drop of the elongation at failure occurs before the end of the induction period: 144h at 100°C, 72h at 110°C and 30h at 120°C determined from carbonyl build-up curves [18]. Therefore, IR spectroscopy may not be the best tool for the determination of PE lifetime [25]. In this case, the critical carbonyl concentration is around 0.003 mol/L only.

Figure 10.b shows that the observed decrease in the elongation at failure is clearly linked to the variations of  $M_w$  during the chain scission process. The critical molar mass is around  $60 \pm 10$  kg/mol. For Benkowsky *et al.* [26], the onset of ductility is reached for chains having their end-to-end distance of the order of the long period  $L_p$ , which lead to:

$$M_c' = \frac{L_p^2 * M_m}{C_\infty * l^2} \quad (5)$$

where  $M_c'$  is the critical molar mass,  $L_p$  is the long period,  $M_m$  is the molar mass of an elementary chain unit of length  $l = 0.154$  nm and  $C_\infty$  is the chain characteristic ratio: 6.8 in the case of PE [7]. The calculated  $M_c'$  is about 51 kg/mol with a  $L_p$  value corresponding to 24.3 nm. The critical molar mass from mechanical test and SAXS experiments are in the same order of magnitude. Moreover these values are close to that one find in the literature. Since Fayolle *et al.* the polyethylene becomes brittle after the chain scission process when  $M_c'$  is around  $70 \pm 30$  kg.mol<sup>-1</sup> [11]. According to Kennedy *et al.* the embrittlement of the PE occurs when the interlamellar thickness ( $La$ ) and  $M_c'$  are below 6-7 nm and 40 kg.mol<sup>-1</sup> respectively [23].

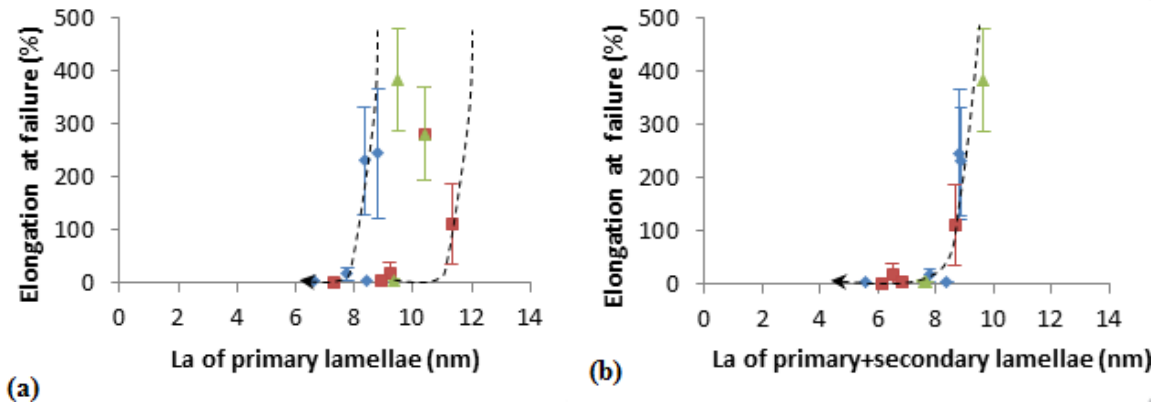
At embrittlement point, the number of broken entanglement strands is given by the following equation [6]:

$$S_c' = 2 * \left( \frac{1}{M_c} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \quad (6)$$

where  $S'_c$  is the critical chain scission concentration,  $M_c$  is the critical molar mass and  $M_{w0}$  the initial molar mass. The calculated critical chain scission concentration is  $0.022 \text{ mol.L}^{-1}$ . Therefore the critical chain scission concentration from tensile tests and HT-GPC experiments are in the same order of magnitude. Indeed, from Figure 10 c, the critical chain scission is about  $0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

It will be now interesting to quantify the critical interlamellar thickness from the tensile tests. Figure 11.a and 11.b represent respectively the evolution of the elongation at break *versus* the thickness of the amorphous layer ( $La$ ) for primary lamellae only, and for both primary and secondary lamellae.

Results from the mechanical analysis show that the critical  $La$  of primary lamellae is about 8-11 nm and the critical  $La$  of primary and secondary lamellae is about 6-8 nm. It can be noted that the scattering of the critical  $La$  of primary lamellae is more important than that of secondary and primary lamellae. The use of the  $La$  of primary and secondary lamellae makes it possible to refine the determination of the critical  $La$ . These results are in accordance with the literature, indeed, similar results have been found by Fayolle *et al.* with a critical  $La$  of 6-7 nm for PE [11].



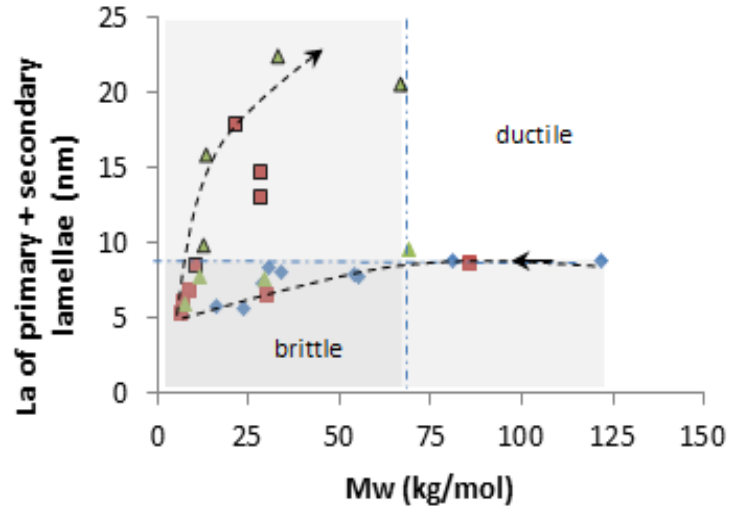
**Figure 11:** Evolutions of the elongation at failure *versus* the thickness of the amorphous layer ( $La$ ) for primary lamellae (a) and for both primary and secondary lamellae (b), in the case of PE specimens exposed in air at  $100^\circ\text{C}$  ( $\diamond$ ),  $110^\circ\text{C}$  ( $\blacksquare$ ) and  $120^\circ\text{C}$  ( $\blacktriangle$ ).

In order to verify the previous values of the morphological criterion of embrittlement,  $La$  of primary and secondary lamellae has been plotted as a function of  $M_w$  in Figure 12.

This graph makes it possible to identify domains of ductile and brittle behaviours of the material, depending on values of  $La$  and  $M_w$ . Samples become suddenly brittle when  $M_w$  reaches a critical value of  $60 \pm 10 \text{ kg/mol}$ , which is much before significant damage of the entanglement network ( $M_{w_e} = 1.32 \text{ kg/mol}$ ). Using this ( $La$ ,  $M_w$ ) map, it is possible also to fix the critical amorphous layer thickness at about  $8 \pm 1 \text{ nm}$ . It can be noted that the critical  $M_w$  and  $La$  seem to be temperature independent.

These results are in accordance with the critical  $La$  and  $M_w$  determined from the previous tensile tests and also with the literature, for example Fayolle *et al.* found a critical  $La$  of 6-7

nm and a critical  $M_w$  of  $70 \pm 30$  kg.mol<sup>-1</sup> for PE [7]. The slight difference between our experimental values and the literature can be explained by the experimental scattering. Another interesting point to note is that, although  $M_w$  and  $L_a$  re-increases during the second period of oxidation, samples still remain in the brittle zone.



**Figure 12:** Evolution of the thickness of the amorphous layer ( $L_a$ ) for primary and secondary lamellae versus the average weight molar mass  $M_w$ , in the case of PE specimens aged at 100°C (♦), 110°C (■) and 120°C (▲). The framed markers correspond to the crosslinked samples and the shaded areas correspond to the brittle domain.

Figure 13 provides a global scheme of the various processes involved during the first and second periods of thermal-oxidation, from the molecular scale up the macroscopic level.

	First period	Second period
Molecular scale	[POOH] accumulation Increase in chain scissions Occurrence of oxidation product concentration	[POOH] decomposition Decrease in chain scissions Increase in the double bond concentration
Macromolecular scale	Decrease in $M_w$ Liberation of short macromolecular segment	Increase in $M_w$ and gel fraction Formation of insoluble products
Microstructural scale	Increase in $X_c$ Formation of secondary lamellae in inert atmosphere: annealing [4] Increase in $L_c$ of secondary lamellae: chemi-crystallisation Confinement of the amorphous layer	Decrease in $X_c$ Decrease in $L_c$ and $X_c$ of some secondary lamellae due to crosslinking of the melted lamellae Increase in $L_c$ and $X_c$ of some primary lamellae due to chemi-crystallisation
Macroscopic scale	Decrease in the elongation at failure	Too brittle for mechanical testing

Young's modulus increase with the number and the size of secondary lamellae
---

**Figure 13:** Scheme of the thermo-oxidation of PE at the different scales during the first and the second periods.

#### 4. Conclusion

This study investigates the effects of thermo-oxidation of PE on a multi-scale basis.

Various experiments have been carried out by FTIR, SEC and DSC analyses, revealing that during a first period related to the chain scission process, the accumulation of hydroperoxides leads to an increase in the chain scission concentration, hence to a decrease in  $M_w$ . This latter is accompanied by an increase in  $X_c$  ratio, mainly related to the formation and the thickening of secondary lamellae, which leads to the confinement of the amorphous layer  $La$ .

During a second period of thermal oxidation, the number and the size of the primary lamellae increase whereas those of secondary lamellae decrease. These results show that primary lamellae could be subjected to chemi-crystallisation process, whereas secondary lamellae melt and cannot re-crystallize due to the crosslinking phenomenon. This latter assertion is supported by the formation of double bond in a previous study [6]. Therefore, the decrease in  $X_c$  and the increase in  $M_w$  are mainly related to the disappearance of some secondary lamellae by melting. These evolutions lead to the increase of the primary and secondary lamellae  $La$ .

Moreover, the repercussions of the previous processes at lower scales on the mechanical properties have been studied. An increase in the Young's modulus of the material during the first period of oxidation would be mainly related to the increase in the secondary lamellae number and thickness. Finally, a multi-scale correlation also made it possible to determine critical parameters of embrittlement, and to identify distinct domains of ductile and brittle behaviors of PE. The determined critical values of  $La$  and  $M_w$  are quantitatively comparable to the ones obtained in the literature. By taking into account the secondary lamellae, the values of embrittlement criteria are refined. The critical  $La$  of primary and secondary lamellae is about  $7 \pm 1$  nm and the critical  $M_w$  is about  $60 \pm 10$  kg.mol<sup>-1</sup>.

#### References

- [1] W. Mueller, B. Buettgenbach, I. Jakob, H. Mann, Comparison of the oxidative resistance of various polyolefin geotextiles, *Geotextiles and Geomembranes* 21 (2003) 289–315
- [2] L.C. Mendes, E.S. Rufino, Filipe O.C. de Paula, A.C. Torres Jr., Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 371–383
- [3] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD thesis, ENSAM, 2011
- [4] M. Iring, F. Tudos, Z. Fodor, T. Kelen. The thermo-oxidative degradation of polyolefins-Part10, correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase. *Polymer Degradation and Stability*, 2(2) (1980) 143-153.
- [5] J.J. Janimak, G.C. Stevens. Structure correlated properties of metallocene catalysed polyethylenes by modulated temperature Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta* 332(1999) 125-142.

- [6] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, X. Colin, The thermo-oxidative degradation of high density polyethylene at macromolecular and microstructural scales, to be submitted in Journal of Polymer Sciences
- [7] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu. Review: degradation- induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, Journal Materials and Science (2008) 43:6999-7012
- [8] J. Viebke, E. Elble, M. Ifwarson, U. W. Gedde, Degradation of unstabilised medium-density polyethylene pipes in hot-water applications, Polymer Engineering and Science, 34(19), 1354-1361, 1994
- [9] G. Dorner, R. W. Lang, Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD-II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures. Polymer Degradation and Stability 62 (1998) 431-440.
- [10] Tavares, J. Gulmine, C. Lepienski, L. Akcelrud, The effect of accelerated ageing on the surface mechanical properties of polyethylene, Polymer Degradation and Stability 81 (2003) 367-373
- [11] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 231-238
- [12] X. Colin, C. Monchy-Leroy, J. Verdu, Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples, Radiation Physics and Chemistry 80 (2011) 895-901
- [13] S.H. Hamid, Handbook of polymer degradation, CRC, 2000.
- [14] J. Verdu. On the autoaccelerated character of the branched oxidation of polyolefins. Macromolecules Symposium 115 (1997) 165-181.
- [15] Y. D. Lee, P. J. Philipps and J. S. Lin, Journal of Polymer of Sciences, ed. 29, 1235, (1991)
- [16] T. Ojeda, A. Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento, F. Camargo, Degradability of linear polyolefins under natural weathering, Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 703-707
- [17] J. Weon, Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviours of linear low density polyethylene pipe, Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 14-20
- [18] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, X. Colin, The thermo-oxidative degradation of high density polyethylene at molecular and macromolecular scales to be submitted in Journal of Polymer Sciences.
- [19] D.W. Van Krevelen. Properties of Polymers, 3rd ed. Elsevier, Amsterdam, p. 86, 236, 465, 597, 792 (1990).
- [20] R. Mendoza, Morphologies induites dans les pièces en polyoléfines moulées par injection, PhD thesis, ENSAM, 2005
- [21] K.H. Nitta and A. Tanaka, Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes, Polymer, Vol.42 (3), 1219-1226 (2001)
- [22] I.G. Voigt-Martin and L. Mandelkern, A quantitative electron microscopic study of the crystallite structure of molecular weight fractions of linear polyethylene, Journal of Polymer Science, Vol.22 (11), 1901-1917 (1984)
- [23] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, and L. Mandelkern, Tensile properties of crystalline polymers: linear polyethylene, Macromolecules, Vol.27, 5297-5310 (1994)
- [24] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 1226-1232
- [25] Ö. Bilgin, H. E. Stewart and T. D. O'Rourke, Thermal and Mechanical Properties of Polyethylene Pipes, Journal of Materials in Civil Engineering, 19:12, pp1043-1052 (2007)
- [26] J.J. Benkosky, P. Flores, E.J. Kramer, Macromolecules, 36:3289 (2003).



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

L'objectif de cette thèse était de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors du vieillissement thermo-oxydatif du PE afin d'améliorer dans un proche avenir les modèles de prédiction de la durée de vie de ce matériau. Pour ce faire, une étude approfondie des mécanismes d'oxydation aux échelles moléculaire, macromoléculaire, microstructurale et macroscopique a été réalisée.

Dans une première partie, nous avons évalué l'impact du vieillissement thermo-oxydatif sur la composition chimique de films minces de PE exposés à 100°C, 110°C, 120°C et 140°C dans l'air sous pression atmosphérique. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la détermination et la quantification des espèces hydroperoxydes et carbonyles par le biais de différentes méthodes de titration. La concentration en hydroperoxydes a ainsi été déterminée par trois méthodes analytiques différentes : la dérivation chimique au dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>-FTIR), la calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC) et la iodométrie. Il apparaît que les trois méthodes fournissent des concentrations très similaires dans le domaine d'accumulation des hydroperoxydes, tandis que la iodométrie tend à fortement surestimer la concentration en POOH dans le domaine de décomposition de ces espèces. Les écarts observés sont expliqués par le fait que l'iodométrie serait également sensible aux doubles liaisons qui se forment aux forts taux de conversion du processus d'oxydation. De plus, les valeurs expérimentales des concentrations d'hydroperoxydes en phase stationnaire titrées par SO<sub>2</sub>-FTIR et MDSC sont cohérentes avec les valeurs théoriques obtenues à partir du schéma mécanistique actuel. Par conséquent, parmi les trois méthodes considérées, seules SO<sub>2</sub>-FTIR et MDSC ont été jugées fiables pour titrer les hydroperoxydes sur l'ensemble du processus d'oxydation. Les différents composés carbonylés (aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et esters) ont quant à eux été quantifiés à l'aide d'un traitement par dérivation chimique à l'ammoniac (NH<sub>3</sub>-FTIR) au cours du processus d'oxydation. Ces analyses ont révélé que les cétones étaient les espèces majoritaires (65%) et que leur cinétique d'accumulation était étroitement liée à celle des aldéhydes et des acides. Pour tenir compte de ce résultat, un mécanisme supplémentaire de formation des cétones par décomposition des hydroperoxydes lors de l'étape d'amorçage a donc été proposé.

Les conséquences de la thermo-oxydation du PE à l'échelle macromoléculaire ont également été explorées. Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique à haute température (HT-GPC) ont permis de suivre l'évolution de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) ainsi que la concentration en coupures de chaînes ( $S$ ). Les résultats ont révélé, lors de la phase d'accumulation des hydroperoxydes, une chute catastrophique de  $M_w$  dès le début de l'exposition, ainsi qu'une décroissance de l'indice de polydispersité ( $I_p$ ) tendant vers une valeur asymptotique de 2, ce qui est caractéristique d'un processus de coupures de chaînes



« pure ». De plus, il ressort qu'une valeur maximale de concentration en coupures de chaînes est atteinte lors de la phase stationnaire des hydroperoxydes. Par conséquent, ces résultats mettent en évidence une forte corrélation entre les processus chimiques qui se produisent à l'échelle moléculaire et les dégradations apparentes de la structure macromoléculaire du PE.

Dans une deuxième partie, les répercussions de la thermo-oxidation sur les structures macromoléculaires et cristallines ont été étudiées, afin d'améliorer des relations structure / propriété existantes. Les évolutions de la masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) et du taux de cristallinité global ( $X_c$ ) au cours du vieillissement ont montré l'existence de deux périodes bien distinctes dans le processus d'oxydation, avec des points de rupture identiques sur les courbes d'évolution.

Lors de la première période (Période I), la diminution de  $M_w$  est accompagnée par une augmentation de  $X_c$  dès le début du vieillissement alors que ces tendances sont inversées lors de la deuxième période (Période II). La diminution de  $M_w$  lors de la Période I atteste d'un processus prédominant de coupures de chaînes, conduisant à la formation de courts segments macromoléculaires. Par ailleurs, l'augmentation de  $X_c$  ainsi que la diminution de l'espace interlamellaire ( $L_a$ ) ne peuvent être corrélées à une variation de l'épaisseur des lamelles primaires ( $L_{c1}$ ), car cette dernière reste constante durant toute la Période I. En effet, l'absence de phénomène de chimicristallisation et de recuit à la surface des lamelles primaires est confirmée par l'épaisseur constante de ces dernières lors de vieillissements en conditions aérobie et anaérobie à 120°C. En revanche, une analyse détaillée de la morphologie lamellaire lors de ces vieillissements a révélé la formation et la croissance de lamelles secondaires ( $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  et  $L_{c4}$ ) par chimicristallisation et recuit. Ainsi, l'augmentation de  $X_c$  serait principalement liée d'une part, à l'épaississement des lamelles secondaires les plus stables thermiquement ( $L_{c2}$ ) par chimicristallisation et, d'autre part, à l'augmentation en nombre de ces lamelles par coalescence (ou « cannibalisation ») ainsi que par un phénomène de recuit. En effet, le processus de coalescence des lamelles les plus fines conduisant à la formation de lamelles plus épaisses permet d'expliquer l'augmentation du nombre des lamelles primaires pendant cette période.

Lors de la seconde période (Période II) la ré-augmentation de  $M_w$  est due à des phénomènes de réticulations au sein de la phase amorphe. Cette hypothèse est confirmée par la détection d'une fraction de gel insoluble d'une part, et par l'apparition concomitante de doubles liaisons d'autre part. La diminution de  $X_c$  durant cette période serait liée principalement à la diminution du nombre et de la taille des lamelles secondaires et, dans une moindre mesure à des phénomènes d'érosion. En effet, les lamelles secondaires les moins stables thermiquement fondraient lors du vieillissement, et ne pourraient ensuite plus recristalliser en raison du processus de réticulation dans la phase amorphe fondue. Les phénomènes d'érosion observés sur certaines lamelles ( $L_{c2}$  à 100°C et  $L_{c1}$  à 120°C) auraient pour conséquences d'affiner ces dernières qui deviendraient alors moins stables thermiquement et seraient donc sujettes à des phénomènes de fusion puis de réticulation. La fusion des lamelles secondaires est également attestée durant cette période par l'augmentation significative de l'espace interlamellaire déterminé en prenant en compte les lamelles primaires

et secondaires. Pour finir, l'augmentation de l'épaisseur des lamelles primaires ( $L_{c1}$ ) durant cette période serait due à des phénomènes de chimicristallisation.

Ces résultats ont permis de mieux appréhender les conséquences de la thermo-oxydation et d'établir, du fait de la prise en compte des lamelles secondaires, une chaîne de causalité de l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle microstructurale.

Une troisième partie s'est intéressée aux répercussions des variations de structures moléculaire, macromoléculaire et microstructurale précédemment mises en évidence sur les propriétés mécaniques du PE.

Les résultats basés sur une analyse multi-échelle ont révélé que l'évolution de  $M_w$  est étroitement liée à celle de la concentration en hydroperoxydes puisqu'un point de rupture est observé sur les deux courbes au même temps de vieillissement. Avant ce point de rupture, une augmentation de la concentration en hydroperoxydes et une chute brutale de  $M_w$  sont observées. Par conséquent, l'accumulation des hydroperoxydes entraîne une augmentation de la vitesse des coupures de chaînes responsable de la diminution de  $M_w$ . En revanche, durant la deuxième période une diminution de la concentration en hydroperoxydes est constatée et  $M_w$  semble ré-augmenter. Cette évolution serait liée à un phénomène de réticulation, qui deviendrait alors prépondérant par rapport aux coupures de chaînes. La formation de nœuds de réticulation serait liée à l'apparition de doubles liaisons.

L'effet de l'évolution de  $M_w$  sur la morphologie lamellaire a également permis de confirmer que l'épaisseur de l'espace interlamellaire ( $La$ ) diminue avec  $M_w$  et que par conséquent, le processus de coupures de chaînes conduit à un confinement de la phase amorphe dû principalement à la formation et la croissance des lamelles secondaires..

Enfin les conséquences de ces évolutions sur les propriétés mécaniques ont été étudiées par des essais de traction uniaxiale dans le but de mettre en évidence le rôle des lamelles secondaires et de déterminer des critères de fragilisation structuraux. Malgré l'importante dispersion expérimentale, les résultats ont révélé une chute brutale de l'allongement à la rupture dès les temps courts de vieillissement. De plus, les résultats ont montré que le module d'Young augmente avec  $X_c$ , en raison du confinement de la phase amorphe induit par la formation de lamelles secondaires. Des corrélations ont été établies entre les évolutions du nombre et de la taille des lamelles secondaires, et les évolutions de la contrainte à la rupture et du module d'Young, mettant ainsi en évidence le rôle important joué par ces lamelles secondaires sur les propriétés mécaniques.

Pour conclure, des comparaisons multi-échelle ont permis de déterminer différents critères de fragilisation et d'identifier la transition ductile/fragile. La prise en compte des lamelles secondaires dans la détermination de  $La$  critique a permis de réduire la dispersion expérimentale et d'obtenir une valeur critique d'environ 6-8 nm. Concernant  $M_w$  critique une valeur d'environ  $60 \pm 10$  kg/mol a été obtenue, en accord avec la littérature.

Ce travail ouvre également un certain nombre de perspectives.

Il serait tout d'abord nécessaire de réaliser des essais complémentaires de vieillissement en condition anaérobie à 100°C et 110°C, afin de s'assurer que les phénomènes de recuit observés à 120°C se produisent également à 100 et 110°C au cours de la Période I.

De plus, à partir de la méthodologie non empirique et après avoir affiné les différents mécanismes de thermo-oxydation, il serait nécessaire de déterminer les constantes de vitesse des réactions élémentaires afin d'estimer la durée de vie de notre matériau.

Il serait également intéressant d'étudier les mécanismes de pertes physique et chimique des antioxydants lors du vieillissement thermo-oxydatif du PE stabilisé. Des études précédentes sur le PE stabilisé par l'Irganox 1010 [1] ont montré qu'au cours du vieillissement thermique dans l'air et dans l'eau, les pertes seraient d'abord essentiellement causées par des phénomènes physiques : respectivement par l'évaporation et l'extraction des antioxydants dissous dans la matrice polymère. Ces pertes seraient partiellement compensées par la dissolution de nodules d'antioxydant pur. Les antioxydants ainsi libérés seraient consommés chimiquement par réaction avec les radicaux peroxydes dès que leur concentration devient trop faible pour protéger efficacement la matrice polymère contre l'oxydation. Des essais complémentaires sont envisageables afin d'affiner les résultats existants.

De plus, notre étude concerne uniquement le vieillissement thermo-oxydatif du PE, et il serait intéressant d'effectuer les mêmes types d'investigation pour le vieillissement photo-oxydatif afin de valider l'étape d'amorçage proposée par François-Heude *et al.* [2]. Selon ces mêmes auteurs, dans le cas du PP, l'amorçage de la photo-oxydation se ferait par décomposition des peroxydes, préférentiellement à la photolyse des cétones selon la réaction non radicalaire de Norrish II. Selon Tireau *et al.* [1], dans le cas du PE, cette dernière réaction se produirait de façon majoritaire dans un premier temps, puis selon la réaction radicalaire de Norrish I pour des temps d'exposition plus longs.

Enfin, un dernier point important n'a pas pu être traité au cours de la présente étude : il s'agit de l'influence de l'épaisseur des films sur l'oxydation de notre matériau. En effet, la plupart des échantillons soumis au vieillissement accéléré sont des films minces (100 µm) alors que les gaines de protection et les géomembranes présentent généralement une épaisseur de l'ordre du millimètre. Ainsi, il serait intéressant de mener une étude complémentaire sur des échantillons plus épais afin d'évaluer l'influence de l'épaisseur sur la cinétique de perte des antioxydants et déterminer le gradient de concentration des produits d'oxydation. L'oxydation serait alors étudiée dans un plan bidimensionnel avec la prise en compte du temps et de l'espace. Cette étude complémentaire permettrait aussi de mettre en évidence l'épaisseur critique de la couche oxydée pouvant mener à terme à la rupture de notre matériau lors d'un vieillissement thermo-oxydatif.

[1] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, Ph.D. Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2011.

[2] A. François-Heude. Modélisation cinétique de la photo et thermo-oxydation du polypropylène. Ph.D. Thesis, Arts et Métiers Paris Tech, 2014.



